Synthese und Struktur von Gold-Stickstoff-Heterocyclen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ulrich Gräßle
aus Tübingen

1984
~~1985~~

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536522_0027

Synthese und Struktur von Gold-Stickstoff-Heterocyclen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ulrich Gräßle
aus Tübingen

1985

Tag der mündlichen Prüfung :	16. November 1984
Dekan :	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter :	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter :	Priv. Doz. Dr. I.-P. Lorenz

A b s t r a c t

Gräßle, Ulrich

SYNTHESE UND STRUKTUR VON GOLD - STICKSTOFF - HETEROCYCLEN

Bei der Umsetzung von Bis-[μ-Iodo-dimethylgold] mit Alkalimetallamiden bilden sich Gold - Stickstoff - Heterocyclen unterschiedlicher Ringgröße.

Die Reaktion von $[(CH_3)_2AuI]_2$ mit $LiN(CH_3)_2$ führt zu einem planaren, zentrosymmetrischen Au_2N_2 - Heterocyclus. In dieser Anordnung sind die Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen am Gold und am Stickstoff auf ein Minimum beschränkt.

Bei der Umsetzung von $[(CH_3)_2AuI]_2$ mit $LiNHCH_3$ ist aufgrund der geringeren sterischen Anforderungen des H - Atoms im Vergleich zur Methylgruppe auch die Bildung größerer Ringsysteme denkbar. Hinweise auf die Existenz höhergliedrigerer Ringsysteme gibt das Massenspektrum. Die Kristallstruktur der dimeren Verbindung zeigt das Vorliegen eines gefalteten Au_2N_2 - Heterocyclus mit equatorial angeordneten N - CH_3 - Gruppen.

Neben dem bereits beschriebenen $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$ wurde das bislang unbekannte $[(CH_3)_2AuNH_2]_3$ dargestellt und die Kristallstruktur aufgeklärt. Die trimere Verbindung liegt in der Sesselkonformation von Cyclohexan vor und besitzt annähernd die Punktsymmetrie C_{3v}.
Die Umwandlung von $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$ in $[(CH_3)_2AuNH_2]_3$ konnte IR - spektroskopisch verfolgt werden.

Mit Kaliumpyrazolat reagiert $[(CH_3)_2AuI]_2$ erwartungsgemäß unter Bildung des Bis-[μ-Pyrazolato-N,N'-dimethylgold]. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt besitzt die Verbindung die Wannenkonformation von Cyclohexan.

Die Reaktion von $[(CH_3)_2AuI]_2$ mit $LiNHC_6H_5$ führt zu einer strukturell noch nicht untersuchten Verbindung; massenspektrometrische Daten belegen eine tetramere Verbindung.

MEINER MUTTER

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 1982 bis Oktober 1984 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Joachim S t r ä h l e ,

danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und sein stetes Interesse.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kolleginnen und Kollegen, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit in irgendeiner Weise behilflich waren, möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken.

Frau A. Kretlow danke ich für die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen und Frau R. Hüpper für die Anfertigung der Abbildungen.

Ferner danke ich Herrn G. Farag für die Aufnahme von FIR - und Raman-Spektren, sowie Herrn H.J. Wurmstich für die Durchführung der C,H,N - Analysen.

Besonderer Dank gebührt auch Herrn H. Bartholomä (Institut für Organische Chemie) für die Aufnahme der zahlreichen ES - und FD - Massenspektren.

Verwendete Abkürzungen :

M	Metall- oder Metalloidzentrum
L	Ligand
R	Rest
Me	Methyl
Et	Ethyl
Ph	Phenyl
pyz	Pyrazolat
Et_2O	Diethylether
MeOH	Methanol
$HNPh_2$	Diphenylamin
H_2NPh	Anilin
FD	Felddesorption
ES	Elektronenstoß
DTG	Differential - Thermogravimetrie
IR	Infrarot
FIR	Fernes Infrarot
MG	Molekulargewicht

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A)	Allgemeiner Überblick und Problemstellung	1
a)	Vorbemerkungen zur Ringgröße von substituierten Metall - Stickstoff - Heterocyclen	2
B)	ALLGEMEINER TEIL	5
1.	Bemerkungen zu den Ausgangsprodukten	5
1.1	Darstellung und Eigenschaften von $(Me_2AuNMe_2)_2$	5
1.2	Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(Me_2AuNMe_2)_2$	6
1.3	Diskussion der Struktur von $(Me_2AuNMe_2)_2$	9
2.1	Darstellung und Eigenschaften von $(Me_2AuNHMe)_2$	11
2.1.1	^1H - NMR - Spektrum von $(Me_2AuNHMe)_2$	12
2.1.2	Schwingungsspektren von $(Me_2AuNHMe)_2$	13
2.1.3	Massenspektrum von N - Methylamido - dimethylgold	16
2.2	Strukturbestimmung von $(Me_2AuNHMe)_2$	19
2.2.1	Darstellung geeigneter Einkristalle	19
2.2.2	Kristalldaten und Raumgruppe von $(Me_2AuNHMe)_2$	20
2.2.3	Gewinnung der Reflexintensitäten	21
2.2.4	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(Me_2AuNHMe)_2$	21
2.2.5	Diskussion der Struktur von $(Me_2AuNHMe)_2$	23
3.1	Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit KNH_2	26
3.1.1	Molekulargewichtsbestimmung von $(Me_2AuNH_2)_3$ ...	27
3.1.2	Schwingungsspektren des $(Me_2AuNH_2)_3$	27
3.1.3	^1H - NMR - Spektrum des $(Me_2AuNH_2)_3$	31
3.1.4	Massenspektren von Dimethylgoldamids	32
3.2	Strukturbestimmung von $(Me_2AuNH_2)_3$	35
3.2.1	Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(Me_2AuNH_2)_3$	36
3.2.2	Diskussion der Struktur von $(Me_2AuNH_2)_3$	38
3.3	Reaktionen von $(Me_2AuNH_2)_3$	41
3.3.1	Diskussion des Reaktionsprodukts	42

3.4 Versuche zur Darstellung von $(Me_2AuNH_2)_4$ 45
3.4.1 IR - Spektrum von $(Me_2AuNH_2)_4$ 46
3.4.2 Anmerkungen zu $(Me_2AuNH_2)_3$ und $(Me_2AuNH_2)_4$ 47

4.1 Darstellung und Eigenschaften von Pyrazolato - dimethylgold(III) 49
4.1.1 Molekulargewichtsbestimmung von $(Me_2Aupyz)_2$ ... 51
4.1.2 Massenspektrum von $(Me_2Aupyz)_2$ 51
4.1.3 ^1H - NMR - Spektrum von $(Me_2Aupyz)_2$ 53
4.1.4 Schwingungsspektren von $(Me_2Aupyz)_2$ 55

4.2.1 Kristalldaten und Raumgruppe von $(Me_2Aupyz)_2$ .. 57
4.2.2 Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(Me_2Aupyz)_2$ 58
4.2.3 Diskussion der Struktur von $(Me_2Aupyz)_2$ 63

5.1 Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit arylsubstituierten Alkaliamiden 73
5.1.1 Diskussion der Reaktionsprodukte 73

C) EXPERIMENTELLER TEIL 76

1. Allgemeines zur Durchführung des Experimente .. 76

2. Ausgangsverbindungen 76
2.1 Aufarbeitung von Goldrückständen 76
2.2 $HAuCl_4$ 77
2.3 $AuCl_3 \cdot py$ 77
2.4 $(Me_2AuI)_2$ 77
2.5 KNH_2 78
2.6 Kpyz 78
2.7 LiNHMe 79
2.8 $LiNPh_2$ 79
2.9 LiNHPh 80

3. Analysenmethoden 80
3.1 Goldanalysen 80
3.2 C -, H -, N - Analysen 80

4. Darstellungsmethoden 81
4.1 Darstellung von $(Me_2AuNMe_2)_2$ 81
4.2 Darstellung von $(Me_2AuNHMe)_2$ 81
4.3 Darstellung von $(Me_2AuNH_2)_3$ 82
4.4 Darstellung von $(Me_2Aupyz)_2$ 83
4.5 Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit LiNHPh 84

5. Physikalisch - chemische Untersuchungen 85
5.1 IR-, FIR- und Raman - Spektren 85
5.2 Molekulargewichtsbestimmungen 85
5.3 Massenspektren 85
5.4 ^1H - Kernresonanzspektren 85
5.5 Röntgenographische Untersuchungen 86

6. $F_o - F_c$ - Tabellen 86

7. Verwendete Rechenprogramme 87

D) Zusammenfassung 88

Literaturverzeichnis 91

A) Allgemeiner Überblick und Problemstellung

Die Komplexe dreiwertiger Goldverbindungen erleiden in ammoniakalischer Lösung Ammonolyse unter Ausbildung eines amorphen, bereits seit dem Mittelalter bekannten und auf Grund seiner Explosivität in trockenem Zustand als Knallgold benannten Niederschlags {1}. Obwohl dieses sogenannte Knallgold mehrfach Gegenstand umfangreicher Untersuchungen war {2,3,4,5} , konnten über seine Konstitution keine Aussagen gemacht werden; es zeigte sich, daß es das "Knallgold" im Sinne einer analytisch exakt definierbaren Verbindung nicht gibt, vielmehr handelt es sich um einen gemischten Gold(III) Ammino - Amido - Imido - Komplex mit einer variablen Anzahl an Hydroxy- und Chlorliganden.

Eine gezielte Darstellung von Gold-Amido- oder Gold-Imido - Verbindungen ausgehend von Gold(III)-Komplexen war nicht möglich, da selbst starke oder mehrzähnige Liganden wie Cyanid oder Diethylentris(diphenylphosphin) durch NH_3 substituiert werden. Einzig Alkylgruppen erwiesen sich gegen eine Substitution durch NH_3 als inert {5}.

Ausgehend von $(Me_2AuI)_2$ erhielt ADAMS durch Umsetzung mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak eine weiße, mikrokristalline Substanz, die er durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Felddesorptionsmassenspektrum als $(Me_2AuNH_2)_4$ identifizierte. $(Me_2AuNH_2)_4$ war somit zugleich die erste definierte Amido-Goldverbindung, die nun, sofern sich Einkristalle geeigneter Größe erhalten ließen, eine röntgenographische Charakterisierung ermöglichen sollte.

Darüberhinaus war es interessant, daß die Verbindung tetramer anfällt, analog zum bereits strukturell untersuchten $(Me_2AuOH)_4$ {6} , wohingegen alle anderen Verbindungen des Typs "Me_2AuX", wobei X für einen Brückenliganden wie z.B. Cl^- oder CH_3COO^- steht, in der Regel als dimere Einheiten vorliegen {7}.

Ziel dieser vorliegenden Arbeiten sollte es nun sein, auf der Basis der Ergebnisse von ADAMS {5} , sowie eigener Vorarbeiten weitere Amido-dimethylgold - Verbindungen zu synthetisieren.
Die erhaltenen Verbindungen sollten dann spektroskopisch charakterisiert und wenn möglich einer Kristallstruktur - analyse unterworfen werden.

a) Vorbemerkungen zur Ringgröße von substituierten Metall - Stickstoff - Heterocyclen

Der Assoziierungsgrad koordinativ ungesättigter Zwischenstufen wird im wesentlichen von den vier Faktoren - sterische Wechselwirkungen, Winkelspannung, Entropie und der Natur der intermediär auftretenden Zwischenstufen - bestimmt.

An Hand von Molekülmodellen kann gezeigt werden, daß zwischen sperrigen Substituenten in einem Trimer mehr Wechselwirkungen auftreten als in einem Dimer, in dem nun aber wiederum die Winkelspannung größer ist.
In einem gegebenen System wird die Bildung dimerer Einheiten gegenüber Trimeren oder Polymeren weiterhin durch den Entropieeffekt begünstigt. Die Art der reaktiven Zwischenstufen kann ebenfalls für die Größe der gebildeten Ringe entscheidend sein {8}.

Es liegen eine Reihe von Untersuchungen über den Einfluß der Substituenten auf den Polymerisationsgrad in Verbindungen des Typs $(R^1_2M^1M^2R^2R^3)_n$ vor, wobei M^1 für ein Element der dritten Hauptgruppe und M^2 für ein Element der fünften Hauptgruppe steht. Bei den Substituenten R^{1-3}

handelt es sich um Alkyl- oder Arylgruppen bzw. Wasserstoff {9,10,11,12,13}.

Die Dimethylamido - Verbindungen von Dimethyl-Aluminium {10} -Gallium {11,12} und -Indium {13} sind dimere Verbindungen mit einem $(M\text{-}N)_2$ - Vierring. In diesen Ringen herrscht eine beträchtliche Winkelspannung, aber die sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen sind geringer als in den weniger gespannten Sechsringen.
Beim Übergang vom Dimethylamido-Liganden auf den sterisch etwas weniger anspruchsvollen Aziridino-Liganden erfolgt bereits die Bildung trimerer Spezies {14}. Von dem ebenfalls bekannten Cyclotri - [μ methylamido - (dimethylaluminium)] sind das cis- und das trans-Isomer strukturell untersucht {15}.

Die Valenzwinkel in den dsp^2 - hybridisierten Me_2Au - Einheiten sind mit 90° kleiner als die der tetraedrisch koordinierten Me_2M^1 - Einheiten. Daraus resultiert (bei vergleichbaren Bindungsabständen) eine geringere Winkelspannung für $(Au\text{-}N)_2$ - Vierringe im Vergleich zu den $(M^1\text{-}N)_2$ - Vierringen. Ein weiterer wichtiger Unterschied liegt in der Anordnung der Ringsubstituenten zueinander.

In einem aus tetraedrisch koordiniertem Metall und tetraedrisch koordiniertem N-Atom aufgebauten Vierring - Heterocyclus stehen die Liganden der Ringatome eclipsed und die elektronische Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Bindungselektronen ist nach Gillespie {16} größer als die bei der Kombination von dsp^2 - hybridisiertem Metall und tetraedrisch koordiniertem Ligand, wo der Winkel zwischen Metall-Alkyl - und Ligand-Alkyl - Bindungsachse annähernd 90° beträgt.

Beim Übergang von Vierring - zu Sechsring - Heterocyclen drehen sich diese Verhältnisse um. Die Ringsubstituenten in den $(M^1\text{-}N)_3$ - Heterocyclen stehen in der stabileren Sesselkonformation staggered, wohingegen in dem $(Au\text{-}N)_3$ - Ring die equatorial stehenden Substituenten am N annähernd in einer Ebene mit den Gold-Methylgruppen stehen.

Unter Berücksichtigung dieser Effekte ist die Bildung von Vierringheterocyclen in den Dimethylgoldamiden im Vergleich zu den analogen Amiden von Dimethyl-Aluminium, -Gallium und -Indium sicher bevorzugt. Die Bildung trimerer Einheiten wird jedoch um so leichter möglich sein, je geringer die sterischen Anforderungen der Substituenten am Stickstoff sind.

B) A L L G E M E I N E R T E I L

1. Bemerkungen zu den Ausgangsprodukten

Dimethylgoldhalogenide lassen sich, wenn auch in schlechten Ausbeuten, durch Umsetzung von Gold(III)-Halogeniden oder Gold(III)-Halogenid-Pyridinaddukten mit Methylmagnesiumhalogeniden oder Methyllithium in Ethern darstellen.
Zur Synthese anderer Dimethylgold-Verbindungen wird stets von den entsprechenden -Halogeniden ausgegangen, die dann in einer metathetischen Reaktion mit Silber- oder Alkalisalzen des gewünschten neuen Substituenten umgesetzt werden. Dieser Syntheseweg bot sich auch für die Darstellung von Dimethylgoldamiden an. Als Träger der Dimethylgoldeinheit diente dabei stets das von den Halogeniden am leichtesten zugängliche Dimethylgoldiodid; die Einführung des Amidoliganden erfolgte durch Umsetzung mit den entsprechenden Kalium- oder Lithiumsalzen in inerten Lösungsmitteln.

1.1 Darstellungen und Eigenschaften von $(Me_2AuNMe_2)_2$

Die Umsetzung von Dimethylgoldiodid mit Lithium-N-Dimethylamid erfolgte in absoluten, mit N_2-gesättigten Lösungsmitteln. Das Reaktionsgefäß mußte dabei zum Schutz der Dimethylgoldverbindungen gegen photoinduzierte Zersetzung abgedunkelt werden.
Zu einer Lösung von Dimethylgoldiodid in Diethylether wird bei - 15 °C unter Rühren eine Suspension von $LiNMe_2$ in n-Hexan zugegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei durch entstehendes Gold violett. Nachdem die Temperatur langsam

auf 23 °C gesteigert wurde, wird noch zwei Stunden gerührt, abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Das Dimethylgold-N-Dimethylamid fällt als flockige Substanz an, die noch durch kolloidales Gold verunreinigt ist. Sublimation im Vakuum bei 40 °C ergibt reines $(Me_2AuNMe_2)_2$.

Das Vorliegen dimerer Einheiten wurde durch spektroskopische Untersuchungen belegt {17}
Zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle erhält man durch Umkristallisieren aus CCl_4.

1.2. Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(Me_2AuNMe_2)_2$

Auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 wurden die Gitterkonstanten anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt. (Tabelle 1)

Tabelle 1: Kristalldaten von $(Me_2AuNMe_2)_2$ (bei 170 K) Standardabweichungen in Klammern.

a = 719.6(4) pm	$V = 643.3 \cdot 10^6$ pm^3
b = 1153.7(3) pm	Z = 2
c = 817.4(3) pm	$\rho_x = 2.799$ g/cm^3
β = 108.55(4)°	

Aus den gefundenen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe $P2_1/c$, die sich durch die Strukturbestimmung bestätigte. Die Registrierung der Intensitäten erfolgte im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3^o$ bis 30^o mit ω/θ -scan und MoKα - strahlung (Graphitmonochromator). Die Meßwerte wurden einer empirischen Absorptionskorrektur {18} unterworfen. Von 4002 erfaßten Reflexen verblieben nach Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters 1455 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I > 3\ \sigma(I)$.

Die Lösung der Struktur gelang mit einer Pattersonsynthese, aus der sich durch Auswertung der Harkersymmetrien die Lage des Au-Atoms berechnen ließ. Eine erste Verfeinerung der Lageparameter des Au-Atomes führte bereits auf einen R-Wert* von 0.082. Der anschließenden Differenzfouriersynthese konnten dann die Positionen der C- und N-Atome entnommen werden, deren Einbeziehung in die Verfeinerung einen R-Wert von 0.049 ergab. Bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter für das Au-Atom verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.033, eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Au- ,N- und C-Atome ergab einen R-Wert von 0.032. Dieser konvergierte dann nach Einbeziehung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung bei 0.031 %.

Die Orts- und Temperaturparameter für die Atome im $(Me_2AuNMe_2)_2$ sind in Tabelle 2 angegeben.

* Der R-Wert ist definiert als:

$$R = \frac{\Sigma\ ||F_o| - |F_c||}{\Sigma\ |F_o|}$$

Tabelle 2a : Ortskoordinaten der Atome in $(Me_2AuNMe_2)_2$ in Bruchteilen der Gitterkonstanten. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z
Au	0.29017(5)	0.43512(3)	0.4417(4)
N	0.567(1)	0.425(1)	0.642(1)
C1	0.026(2)	0.543(1)	0.248(1)
C2	0.170(2)	0.295(1)	0.527(1)
C11	0.546(2)	0.450(1)	0.813(1)
C12	0.663(2)	0.313(1)	0.651(2)

Tabelle 2b : Anisotrope Temperaturparameter [10 pm^2]
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz
$\exp\left[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \ldots + 2U_{12}hka^*b^* + \ldots)\right]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{14}
Au	14.5(1)	17.0(1)	10.1(1)	-1.8(2)	2.9(1)	-1.6(2)
N	19(3)	20(4)	8(3)	2(3)	-2(2)	3(3)
C1	18(4)	33(6)	24(4)	1(5)	-5(4)	-4(4)
C2	36(5)	28(5)	33(5)	-17(4)	13(4)	11(4)
C11	34(5)	42(6)	12(3)	2(5)	7(3)	4(4)
C12	34(6)	21(5)	35(5)	7(5)	3(5)	5(5)

1.3. Diskussion der Struktur von $(Me_2AuNMe_2)_2$

Die Elementarzelle des Dimethylgolddimethylamids enthält zwei zentrosymmetrische Dimere $(Me_2AuNMe_2)_2$, in denen die Goldatome über symmetrische Amidbrücken zu einem Au-N - Vierring verknüpft sind. Der Vierring ist auf Grund der Zentrosymmetrie exakt eben und hat annähernd die Form eines Quadrats. Die an die Goldatome gebundenen Atome C1 und C2 liegen in der Ebene des Heterocyclus und ergeben mit den Stickstoffatomen N1 und N1' eine quadratisch-planare Koordination für das dreiwertige Gold. Die NC_2-Einheit bildet mit der Au_2N_2-Ringebene einen Winkel von 90.5°, die durch das NMR-Spektrum nahegelegte Symmetrie D_{2h} wird also auch im Festzustand sehr gut erfüllt. Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur des $(Me_2AuNMe_2)_2$.

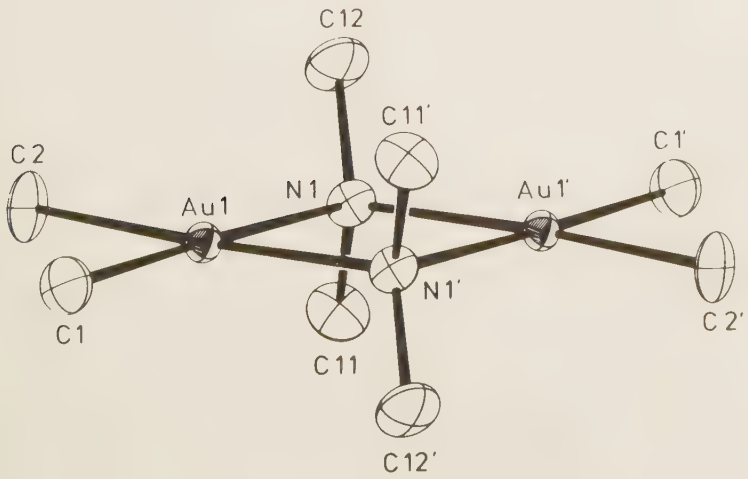


Abb. 1: Kristallstruktur von $(Me_2AuNMe_2)_2$

Die vorgegebene Winkelsumme von 360° im Vierring erzwingt eine Verkleinerung der idealen Bindungswinkel bei quadratisch-planarer und tetraedrischer Koordination am Au- und am N-Atom. Die gefundenen Winkel betragen N1-Au1-N1' = 82° und Au1-N1-Au1' = 98°.

Die Au-N - Abstände im Heterocyclus stimmen genau überein. Sie sind auf Grund der Brückenfunktion des Amido - Stickstoffs mit 214 pm länger als die bisher gefundenen Abstände in Gold(I)-amminen {19,20} und Pyridinkomplexen {21,22}, die zwischen 197 und 202 pm liegen. Im $(NH_2CH_2CH_2)_2NAuCl^+$ wurden Au-N - Abstände zwischen 201 und 206 pm gefunden {23}

Die Au-C - Abstände sind innerhalb der Fehlergrenze gleich, sie betragen im Mittel 205.6 pm und entsprechen der Erwartung für kovalente Einfachbindungen.
Die Abstände und Winkel im $(Me_2AuNMe_2)_2$ sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3: Interatomare Abstände und Winkel in $(Me_2AuNMe_2)_2$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Au1 - N1	214.0(4)	N1 - Au1 - N1'	82.0(2)
Au1 - N1'	214.0(5)	N1 - Au1 - C1	177.4(2)
Au1 - C1	205.8(6)	N1 - Au1 - C2	95.0(2)
Au1 - C2	205.4(6)	N1'- Au1 - C2	176.2(2)
N1 - C11	148.1(7)	N1'- Au1 - C1	95.8(2)
N1 - C12	145.3(8)	C1 - Au1 - C2	87.3(3)
Au1 - Au1'	323.1(0)	Au1- N1 - Au1'	98.0(2)
N1 - N1'	280.8(8)	Au1- N1 - C11	111.4(4)
C1 - C2	283.8(14)	Au1- N1 - C12	113.5(4)

2.1 Darstellung und Eigenschaften von $(Me_2AuNHMe)_2$

Zu einer Lösung von $(Me_2AuI)_2$ in einem Gemisch aus n-Hexan und Diethylether wird bei -20^{o} C eine Suspension von LiNHMe in Diethylether unter lebhaftem Rühren zugetropft. Das Reaktionsgefäß muß wegen der Lichtempfindlichkeit des Dimethylgoldiodids und des zu erwartenden Produktes in schwarze PVC-Folie verpackt werden. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch im Tropftrichter verbliebenes $LiNMe_2$ mit absolutem Diethylether in das Reaktionsgefäß geschwemmt. Man läßt noch über Nacht rühren und steigert die Temperatur langsam auf Raumtemperatur. Nach 10 minütigem Rückflußkochen und anschließendem Abziehen des gesamten Lösungsmittels verbleibt ein durch entstandenes Gold braun eingefärbter Rückstand. Dieser wird in n-Hexan aufgenommen, durch Filtration vom Gold sowie überschüssigem LiNHMe und LiI befreit. Das leicht trübe Filtrat wird eingedampft und der Rückstand durch Vakuumsublimation gereinigt. So gewonnenes $(Me_2AuNHMe)_2$ ist eine luftstabile, weiße, wachsartige Substanz, die sich an Licht zersetzt.Diese Zersetzung erfolgt besonders rasch in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol.

2.1.1 ^{1}H-NMR - Spektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$

Bei Raumtemperatur aufgenommene ^{1}H-NMR - Spektren zeigen sowohl in $CDCl_3$ als auch in CCl_4 mit D_2O als externem Standard das gleiche Signalmuster. Das intensive Singulett bei 0.448 ppm in $CDCl_3$ bzw. 0.395 ppm in CCl_4 kann den Protonen der beiden ans Gold gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden. Das Signal für die Methylprotonen des Amidoliganden ist durch das H-Atom am N erwartungsgemäß zu einem Dublett aufgespalten, die N-H -Resonanz ist auch in CCl_4 nicht beobachtbar. Die chemische Verschiebung der

einzelnen Protonensorten sowie die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 4 angegeben. Abb. 2 zeigt das ^{1}H-NMR - Spektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$.

Abbildung 2 : ^{1}H-NMR-Spektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$ in CCl_4.

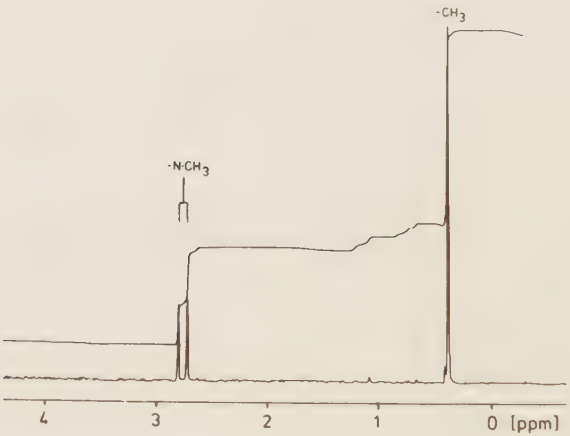


Tabelle 4 : Chemische Verschiebung (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) im $(Me_2AuNHMe)_2$.

Zuordnung	$\delta(CDCl_3)$	$\delta(CCl_4)$	J_{H-H}
Au - CH_3	0.445	0.395	--
N - CH_3	2.708	2.720	7
	2.789	2.801	

2.1.2 Schwingungspektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$

Von $(Me_2AuNHMe)_2$ wurde sowohl ein IR- als auch ein Raman - Spektrum aufgenommen. Die Substanz zersetzt sich, wie eingangs bereits erwähnt, im Licht. Dieser Effekt war auch bei der Aufnahme des IR - und besonders bei der Aufnahme des Raman - Spektrums durch Braunfärbung zu beobachten. Eine vollständige Zersetzung schien jedoch während des Meßvorganges nicht aufzutreten, da auch die sichtlich angegriffene Substanz noch Absorptionen im zu erwartenden Bereich zeigte. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß durch die Zersetzung einige Banden in ihrer Intensität zumindestens verfälscht werden können.

Die Schwingungsspektren sind oberhalb 600 cm^{-1} geprägt von den Absorptionen der im Molekül vorhandenen CH_3 - bzw. NH-CH_3 - Gruppierungen.

Die AuC_2 - Valenzschwingung erscheint im IR-Spektrum mit einer für Dimethylgoldverbindungen erstaunlich hohen Intensität bei 564 cm^{-1}, im Ramanspektrum erscheint sie, ganz typisch für Dimethylgoldverbindungen als sehr intensive Doppelbande bei 567 und 557 cm^{-1}. Die im IR auftretenden Banden bei 491, 478 und 441 cm^{-1} können Au - N - Valenzschwingungen zugeordnet werden ($A_1 + B_1 + B_2$ in C_{2v}), im Ramanspektrum tritt in diesem Bereich nur eine Bande auf. Die AuC_2 - Deformationsschwingung erscheint im Raman als breite, wenig intensive Bande bei 282 cm^{-1}. Abb. 5 zeigt das IR - Spektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$, Abb. 6 das Ramanspektrum im Bereich zwischen 150 und 650 cm^{-1}. Die gesammelten IR - und Ramandaten sind in Tabelle 5 angegeben.

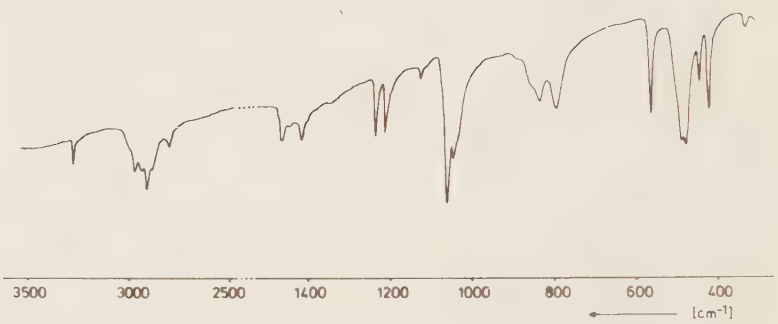


Abbildung 5 : IR-Spektrum von $(Me_2AuNHMe)_2$ in KBr

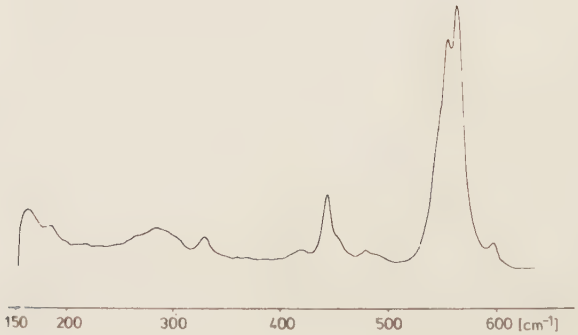


Abbildung 6 : Ramanspektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$ im Bereich von 150 - 650 cm^{-1}. Erregerlinie 647.1 nm, 300 mW

Tabelle 5 : Schwingungsspektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$

IR-Frequenz	Intensität	RA-Frequenz	Intensität	Zuordnung
3270	w	3264	w	ν N-H
2968	w			
2930	w	2935	w	
2904	m	2903	vst	ν C-H
2880	w			
2797	w			
		1518	w	
1463	m	1445	w	δ NCH_3
1417	m	1412	w	
1235	m	1231	m	δ $AuCH_3$
1211	m	1204	st	
		1190	m,sh	
1112	vw	1123	vw	
1061	vst			ν C-N
1045				
834	w,br	839	w,br	
795	m,br	780	w,br	ρ $AuCH_3$
		749	m	
		675	vst	
565	st	567 557	vst	ν Au-C
491	vst			ν Au-N
478	vst	479	vvw	
441	m	443	m	
		282	w,br	δ AuC_2

2.1.3 Massenspektrum des N-Methylamido-Dimethylgold(III)

Ein bei m/e 651 auftretendes Signal läßt sich einem Fragment $Au_3(NHMe)_2$ zuordnen, daneben treten mit geringer Intensität noch weitere Fragmente auf, die drei Au-Atome enthalten und somit die Existenz einer trimeren oder noch höher kondensierten Einheit belegen. Oberhalb m/e 514 für das Dimere erscheinen bei m/e 551 und 521 zwei weitere relativ intensive Signale, die sich Fragmentionen von unumgesetztem $(Me_2AuI)_2$ zuschreiben lassen. Die Anwesenheit von Iod wird durch ein Signal bei m/e 127 bestätigt.

Die Fragmentierung des dimeren Molekülions verläuft schrittweise unter Abspaltung von Methyl - bzw. Methylamidogruppen. Die häufig beobachtbare Massendifferenz von 30 kann dabei sowohl durch den Verlust einer Methylamido - als auch zweier Methylgruppen hervorgerufen werden. Die aus den Massenspektren anderer Dimethylgoldamide gewonnene Erfahrung besagt jedoch, daß die Abspaltung der Methylgruppen zuerst erfolgt. Der Basispeak mit m/e 454 ist demzufolge dem Fragment $Au_2(NHMe)_2$ und der zweitstärkste Peak mit m/e 424 dem Au_2NHMe zuzuordnen.

Neben diesem sukzessiven Abbau des Dimeren erfolgt auch eine unsymmetrische Spaltung des Moleküls. Dies wird durch das Auftreten eines Peaks bei m/e 287, der dem $Me_2Au(NHMe)_2$ zuzuordnen ist, belegt. Das bei m/e 257 auftretende Signal kann demzufolge sowohl dem Molekülion des Monomeren als auch dem $Au(NHMe)_2$ zugeordnet werden. Weitere schrittweise Fragmentierungen bis zum Au^+ - Ion sind beobachtbar.

Abbildung 7 zeigt das elektronenstoßinduzierte Massenspektrum des N-Methylamido-Dimethylgold(III).
Tabelle 6 enthält die Zuordnung der Massenpeaks und ihre relativen Intensitäten.

Abbildung 7 : ES - Massenspektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$

Elektronenenergie: 70 eV, Einlaß: direkt

Temperatur der Ionenquelle: 200° C

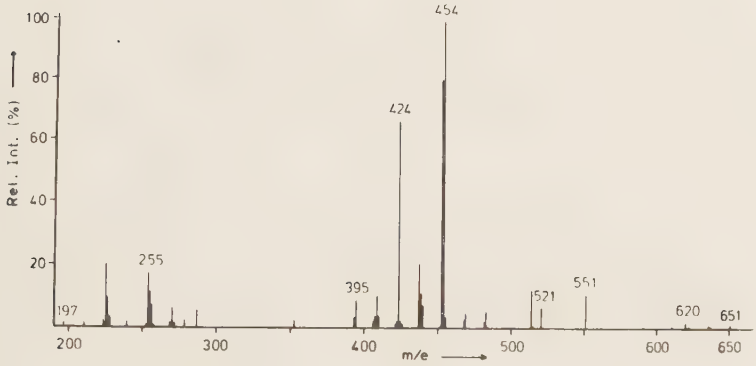


Tabelle 6 : Massenspektrum des $(Me_2AuNHMe)_2$

m/e	Intensität	Fragment
651	1	$Au_3(NHMe)_2^+$
620	2	Au_3NMe^+
591	0.5	Au_3^+
551	11	$Me_2Au_2I^+$
521	7	Au_2I^+
514	12	$(Me_2AuNHMe)_2^+$
484	6	$Me_2Au_2(NHMe)_2^+$
454	100	$Au_2(NHMe)_2^+$
453	81	$Me_2Au_2NMe^+$
438	20	$MeAu_2NMe^+$
424	66	Au_2NHMe^+
409	10	Au_2NH^+
395	9	Au_2H^+
394	3	Au_2^+
287	5	$Me_2Au(NHMe)_2^+$
257	8	$Me_2AuNHMe/Au_2(NHMe)_2^+$
227	10	$Me_2Au/AuNHMe^+$
226	20	$AuNMe^+$
197	1	Au^+

2.2 Strukturbestimmung von $(Me_2AuNHMe)_2$

2.2.1 Darstellung geeigneter Einkristalle

Auf Grund der sehr guten Löslichkeit des $(Me_2AuNHMe)_2$ in organischen Lösungsmitteln gelang es nicht durch Kristallisation aus Lösung geeignete Kristalle für eine Strukturuntersuchung zu erhalten. Bei der Verwendung von sehr wenig Lösungsmittel und bei tiefen Temperaturen fiel das $(Me_2AuNHMe)_2$ als polykristalline wachsartige Masse an, auch eine Vakuumsublimation der Substanz ergab nur sehr kleine, trübe Kristallite, die für eine Röntgenuntersuchung ebenfalls unbrauchbar waren.

Erfolg brachte schließlich ein langsamer Transport der Substanz in einer Ampulle. Hierbei wurde wie folgt vorgegangen: In eine ca. 25 cm lange Glasampulle mit 10 mm Innendurchmesser wurde die durch Sublimation gereinigte Substanz gebracht. Anschließend wurde die Ampulle gründlich evakuiert und auf eine Weise abgeschmolzen, daß sich die Ampulle langsam unter Ausbildung eines dünnen Hohlraumes verjüngt. Die zum Schutz vor Licht in schwarze Kunststoffolie verpackte Ampulle stellte man bis fast zur Spitze in ein auf maximal 30° C thermostatisiertes Wasserbad. Nach ca 48 - 60 h ist der Wasserspiegel um ca. 1 cm gesunken und die Spitze der Ampulle enthält farblose, dünne blättchenförmige Kristalle befriedigender Qualität, von denen zwei für die röntgenographischen Untersuchungen verwendet werden konnten.

Die Kristalle wurden ohne weiteren Schutz auf einen Glasfaden geklebt und auf dem Goniometerkopf montiert. Sowohl die BUERGER-Präzessionsaufnahmen als auch die Messung auf dem Diffraktometer wurden zur Stabilisierung des Kristalls unter Kühlung durchgeführt, was eine teilweise Zersetzung des Kristalls während der BUERGER - Aufnahmen jedoch nicht verhindern konnte.

2.2.2 Kristalldaten und Raumgruppe von $(Me_2AuNHMe)_2$

Die Raumgruppe sowie die groben Gitterkonstanten wurden aus BUERGER-Präzessionsdiagrammen abgeleitet. Aus der beobachteten Symmetrie und den systematischen Auslöschungen:

$$hkl : \quad h + k = 2n + 1$$

$$h0l : \quad l = 2n + 1$$

ergaben sich die möglichen Raumgruppen Cc und C2/c, von denen die letztere durch die Strukturbestimmung bestätigt wurde.
Die aus BUERGER-Aufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden später an Hand von 25 ausgewählten und mit dem Einkristalldiffraktometer genau vermessenen Reflexen, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.
Die Kristalldaten des $(Me_2AuNHMe)_2$ sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7 : Kristalldaten des $(Me_2AuNHMe)_2$ bei 210 K . Standardabweichungen in Klammern.

Raumgruppe: C2/c	β = 124.61(4)°
a = 1751.7(8) pm	V = 1073.1 • 10^6 pm^3
b = 398.3(7) pm	ρ_x = 3.182 g/cm^3
c = 1868.8(9) pm	Z = 4

2.2.3 Gewinnung der Reflexintensitäten

Zur Strukturbestimmung wurde ein blättchenförmiger Einkristall auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer im Beugungswinkelbereich von ϑ = 3 bis 28° vermessen. Die Intensitäten der gemessenen 3912 Reflexe wurden in Bezug auf den Untergrund, die Vorpolarisation des Graphitmonochromators, den LORENTZ- und den Polaristionsfaktor korrigiert. Nach Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur wurde über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters gemittelt und alle Reflexe mit $I<3\sigma(I)$ verworfen. Es verblieben für die Rechnung 716 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I>3\sigma(I)$.

2.2.4 Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(Me_2AuNHMe)_2$

Aus der Pattersonsynthese konnte durch Auswertung der HARKER-Symmetrien die Lage des Goldatomes gewonnen werden. Die Verfeinerung des Goldatoms mit anisotropen Temperaturfaktoren führte bereits auf einen R-Wert von 0.087. Die Lage der C - und N-Atome konnten einer anchließenden Differenzfouriersynthese entnommen werden. Einbeziehung dieser Atome in die Verfeinerung führte zu einem Gütefaktor von 0.059. Auf eine Berechnung von H-Atomlagen sowie deren Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung wurde verzichtet. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Orts- und Temperaturparameter der Atome in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8a: Ortskoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten und isotrope Temperaturparameter B [10^4 pm^2] der Atome im $(Me_2AuNHMe)_2$. Anisotrop verfeinerte Atome sind in Form des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors angegeben, dieser ist definiert als : B_{eqv} = 4/3 · [a^2·B(1,1)+..+..+ab(cos γ)·B(1,2)+..+..]

Atom	x	y	z	B
Au1	-0.98703(7)	-0.0723(4)	0.67489(7)	2.13(2)
N1	-0.908(1)	0.083(8)	0.804(1)	1.9(4)
C1	-0.876(2)	-0.25(1)	0.673(2)	3.6(8)
C2	-1.076(2)	-0.19(1)	0.552(2)	4.6(9)
C11	-0.808(2)	0.002(9)	0.868(2)	2.6(6)

Tabelle 8b: Anisotrope Temperaturfaktoren des Goldatoms im $(Me_2AuNHMe)_2$. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz : exp [$-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}$+...+... ..+ $2U_{12}$hka*b*+...+....)] .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au1	296(2)	223(4)	368(3)	-7(7)	236(2)	17(8)

2.2.5 Diskussion der Struktur von $(Me_2AuNHMe)_2$

Die Elementarzelle des Cyclodi-[μ-methylamido-(dimethylgold)] enthält zwei Dimere $(Me_2AuNHMe)_2$, in denen die Au-Atome über asymmetrische Amidbrücken verknüpft sind. Das $(Me_2AuNHMe)_2$ weist jedoch im Vergleich zu dem ebenfalls dimeren $(Me_2AuNMe_2)_2$ einige wichtige Unterschiede auf.

Der Ersatz der NMe_2-Brücke durch die weniger symmetrische NHMe-Brücke bedingt zwangsläufig eine Herabsetzung der Molekülsymmetrie, diese wird nun auf C2 erniedrigt. Der Au_2N_2 - Vierring ist aus den eben erwähnten Gründen nicht mehr planar, sondern leicht gewinkelt, die zweizählige Achse läuft durch das Zentrum des Vierrings. Der Winkel zwischen den beiden C_2AuN_2 - Ebenen beträgt 133°.

Das Goldatom ist von je zwei cisständigen C- und N-Atomen verzerrt quadratisch planar umgeben. Im Gegensatz zu dem höhersymmetrischen $(Me_2AuNMe_2)_2$ sind die Au-C - und die Au-N - Abstände untereinander nicht mehr gleich. Die Au-C - Abstände betragen 209.3 und 196.9 pm für die Au-N - Abstände findet man 208.7 und 217.3 pm. Hierbei fällt auf, daß sich sowohl die beiden langen als auch die beiden kurzen Abstände in trans-Anordnung befinden. Analoge Verhältnisse werden auch beim $(Me_2AuOH)_4$ gefunden {6}.
Die Au-N - Abstände sind aufgrund der Brückenfunktion des Stickstoffatoms ebenso wie beim $(Me_2AuNMe_2)_2$ länger als die bisher bekannten terminalen Au-N - Bindungslängen, liegen jedoch genauso wie die Werte für die Au-C - Abstände im Bereich kovalenter Einfachbindungen.

Das Abknicken des Au_2N_2-Vierrings bewirkt eine Verkürzung des Au-Au - Abstandes auf 308.8 pm im Vergleich zu den 323.1 pm im Dimethylamid. Ein weiterer Effekt dieses Abknickens ist die Verringerung des NAuN - Winkels gegenüber dem des Dimethylamids. Hierdurch wird eine allzugroße

Annäherung der beiden Goldatome verhindert, durch das Abknicken des Ringes und die Verkleinerung des NAuN - Bindungswinkels verkürzt sich der N-N - Abstand von 280.8 pm im Dimethylamid auf 266.2 pm im Monomethylamid.
Die Stickstoffatome weichen stark von der idealen tetraedrischen Koordination ab. Der Winkel AuNC11 ist mit 124.3° stark aufgeweitet, was aufgrund der höheren Raumbeanspruchung der Au-Atome einerseits und der Methylgruppe andererseits im Vergleich zum Wasserstoffatom verständlich ist.

Von den drei theoretisch möglichen Anordnungen der N-Methylgruppen wurde das bisequatoriale Isomer gefunden. In dieser Anordnung betragen die Abstände C1-C11 328 pm und C2-C11 324.1pm. Der Abstand der beiden N-Methylgruppen gibt mit 458.9 pm bei einem Van der Waals Radius der Methylgruppe von 200 pm, keinen Anlaß zu sterischer Wechselwirkung dieser beiden Gruppen { 24 }, dies wäre im Falle einer bisaxialen Anordnung der N - Methylgruppen nicht gewährleistet.

Das bisequatorial substituierte $(Me_2AuNHMe)_2$ ermöglicht im Vergleich zum bisaxialen - oder zum trans -Isomeren eine sehr dichte Packung der Moleküle, was besonders in der sehr kurzen Gitterkonstanten für die b - Achse mit 393 pm zum Ausdruck kommt. Abbildung 8a und 8b zeigen die Molekülstruktur des $(Me_2AuNHMe)_2$. Abstände und Winkel im $(Me_2AuNHMe)_2$ finden sich in Tabelle 9.

Abb. 8a: Kristallstruktur des $(Me_2AuNHMe)_2$.

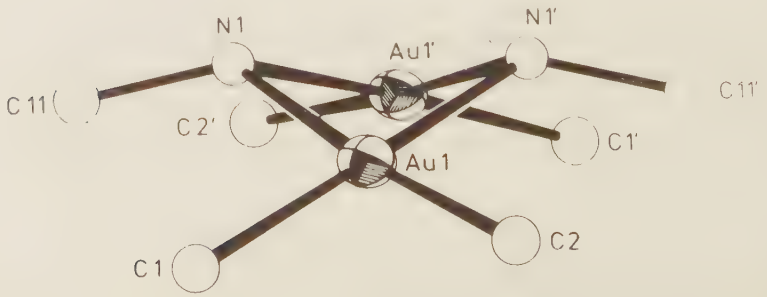


Abbildung 8b : Kristallstruktur des $(Me_2AuNHMe)_2$. Blick auf die Au - Au - Achse.

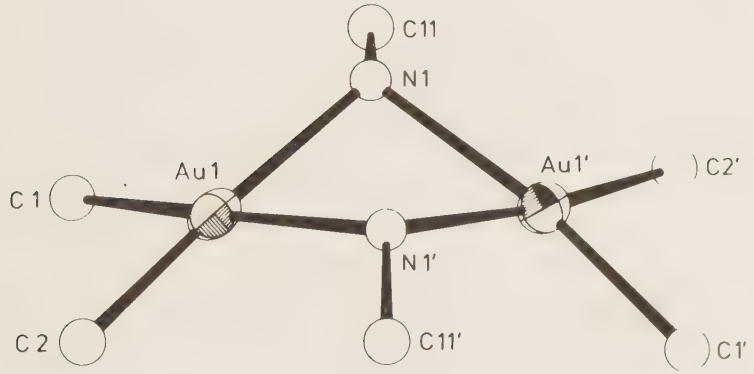


Tabelle 9 : Abstände [pm] und Winkel [Grad] im $(Me_2AuNHMe)_2$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			Winkel in Grad			
Au1	N1	209(2)	N1	Au1	N1	77.3(8)
Au1	N1'	217(2)	N1	Au1	C1	96.(1)
Au1	C1	209(4)	N1	Au1	C2	172.(2)
Au1	C2	196(3)	N1	Au1	C1'	172.(1)
Au1	Au1'	308.8(2)	N1	Au1	C2'	95.(1)
N1	C11	148(1)	C1	Au1	C2	91.(1)
N1	N1'	266(2)	Au1	N1	Au1	92.8(7)
C1	C11	328(5)	Au1	N1	C11	124.(2)
C2	C11	324(5)	Au1'	N1	C11	122.(2)

3.1 Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit KNH_2

Die Reaktion von Dimethylgoldiodid mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak wurde erstmals von ADAMS beschrieben { 6 }. Die dabei erhaltene weiße, lichtempfindliche, mikrokristalline Substanz wurde aufgrund der Elementaranalyse sowie von schwingungs- und FD-massenspektroskopischen Daten als $(Me_2AuNH_2)_4$ charakterisiert. Damit wurde neben dem $(Me_2AuOH)_4$ eine weitere tetramere Dimethylgold-Verbindung mit einem einfach geladenen Brückenliganden gefunden. Im Gegensatz zum Dimethylgoldhydroxid ist das Dimethylgoldamid jedoch nicht in der Lage H - Brücken zu bilden, die beim $(Me_2AuOH)_4$ ein ganz entscheidendes Strukturelement sind, da am N-Atom kein freies Elektronenpaar verfügbar ist. Diese Tatsache ließ eine Kristallstrukturuntersuchung wünschenswert erscheinen, besonders im Hinblick darauf, daß bei der Umsetzung von Dimethylgoldiodid mit Alkaliamiden bislang nur zweikernige Spezies mit einem Au_2N_2-Heterocyclus erhalten wurden. Die Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit KNH_2 erfolgte analog der von ADAMS beschriebenen Vorschrift.

Beim Aufkondensieren von NH_3 auf $(Me_2AuI)_2$ erhält man eine klare Lösung, in der ramanspektroskopisch das Vorliegen von monomeren $Me_2Au(NH_3)_2$-Einheiten nachgewiesen wurde {25}. Versetzt man diese Lösung vorsichtig mit einer Lösung von KNH_2 in flüssigem NH_3, so bildet sich kurzzeitig ein weisser Niederschlag, der aber bei Zugabe weiterer KNH_2-Lösung wieder verschwindet. Nach dem Abdampfen des NH_3 verbleibt ein weißer Rückstand, dieser wird in Petrolether aufgenommen und filtriert. Aus dem eingeengten Filtrat kristallisiert im Kühlschrank eine weiße, filzartige Masse. Schönere tafelförmige Kristalle erhält man bei Verwendung eines Gemisches aus CCl_4 mit wenig n-Hexan als Lösungsmittel.

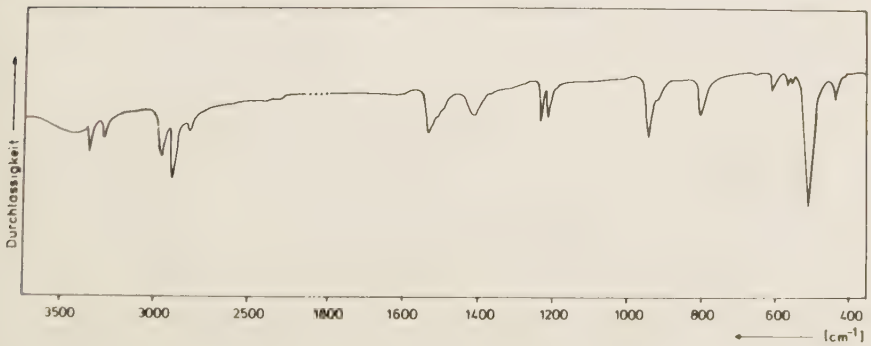
3.1.1 Molekulargewichtsbestimmung des Dimethylgoldamids

Von dem umkristallisierten Produkt wurde eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ mit Benzil als Eichsubstanz durchgeführt. Das gefundene Molekulargewicht von 724 stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem für die trimere Einheit zu erwartenden Molekulargewicht von 729 überein. Somit wurde anstelle der von ADAMS beschriebenen tetrameren Form, bisher unbekanntes, trimeres Dimethylgoldamid gefunden.

3.1.2 Schwingungsspektrum des $(Me_2AuNH_2)_3$

Das in Abbildung 9a gezeigte IR-Spektrum des auf diesem Wege erhaltenen Produkts zeigt, wie zu erwarten, die Valenz-, Deformations-, Wagging- und Rockingschwingungen der CH_3 - und der NH_2-Gruppe. Diese weisen jedoch in Lage und Intensität deutlich erkennbare Abweichungen im Vergleich zu den Banden des von ADAMS angegebenen Produktes auf.

Abbildung 9a: IR-Spektrum des $(Me_2AuNH_2)_3$ in KBr.



Im Gold-Ligand - Valenzschwingungsbereich ist keine Ähnlichkeit mehr mit dem Spektrum von $(Me_2AuOH)_4$ bzw. $(Me_2AuNH_2)_4$ zu erkennen.

Statt der erwarteten drei Banden findet man im Bereich zwischen 600 und 400 cm^{-1} vier Schwingungen und zwar bei 575 cm^{-1} und 564 cm^{-1} mit sehr geringer Intensität die Au-C - Valenzschwingungen, die im Ramanspektrum mit sehr großer Intensität erscheinen. Bei 522 cm^{-1} wird eine sehr starke Bande beobachtet, die der Schwingung ν_{as} Au-N zugeordnet werden kann. Im Ramanspektrum tritt diese Bande nicht auf. Die ν_{sym} Au-N erscheint bei 446 cm^{-1} im FIR - und bei 442 cm^{-1} im Ramanspektrum. Bei 270 cm^{-1} bzw. 273 cm^{-1} im Ramanspektrum findet man die δ AuC_2 - Schwingung. Das FIR- sowie das Raman-Spektrum im Bereich von 650 - 50 cm^{-1} ist in Abb. 9b bzw. 9c wiedergegeben.
Die Schwingungsfrequenzen sowie ihre Zuordnung sind in Tabelle 10 angegeben und den Frequenzen des Adamschen Produktes gegenübergestellt.

Abbildung 9b: FIR-Spektrum von $(Me_2AuNH_2)_3$ in Polyethylen.

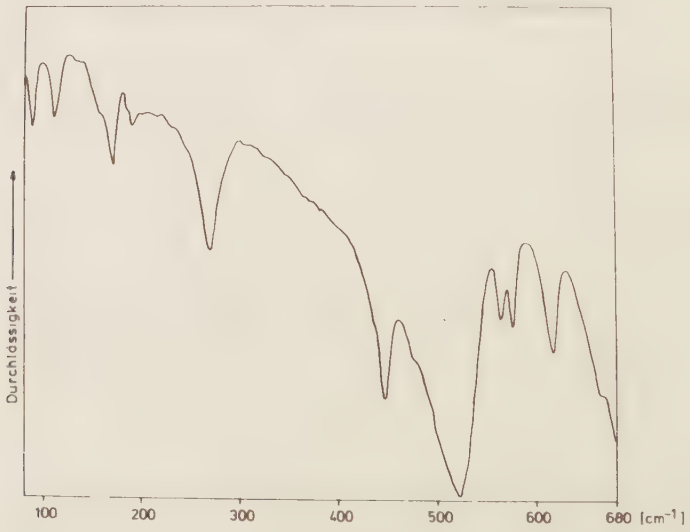


Tabelle 10 : Schwingungsspektren des $(Me_2AuNH_2)_3$ im Vergleich zum IR-Spektrum des $(Me_2AuNH_2)_4$

$(Me_2AuNH_2)_4$* fest in KBr		$(Me_2AuNH_2)_3$ IR		$(Me_2AuNH_2)_3$ RAMAN		Zuordnung[b]
Frequenz	Int.	Frequenz	Int.	Frequenz	Int.[a]	
3325	m	3354	m	3346	w	ν_{as} NH
3250	s	3274	w	3269	m	ν_{sym}NH
2950	s-m	2962	w	2961	m	
2880	m-st	2901	vst	2900	vst	ν CH_3
2795	s	2812	m	--	-	
1472	m	1549	m	xx		δ NH_2
1410	m,br	1420	w,br	xx		δ CH_3
1225	m	1238	m	1235	st	$\delta_{sym}CH_3$
1200	m-st	1216	m	1212	vst	
940	m	945	st	940	w-m	γ NH_2
		920	w,sh	918	w	τ NH_2
868	m					
800	m	808	m	xx		ρ CH_3
562	m-st	569	vw	571	vvst	ν Au-C
		558	vw	561	vst	
510	m-st					ν Au-C
		514	vvst			
460	st					ν Au-N
445	sh	446	m	442	w-m	Ringschw.
		270	m	273	w,br	δ AuC_2

Tabelle 10 : Fortsetzung

---

a) vw=sehr schwach; w=schwach; m=mittelstark; st=stark vst=sehr stark; vvst=sehr sehr stark; sh=Schulter; br=breit

b) ν=Valenzschwingung; δ=Deformationsschwingung; γ=Wagging-Schwingung; τ=Twisting-Schwingung; ρ=Rocking-Schwingung

xx) Dieser Bereich wurde nicht vermessen.

*) Dissertation ADAMS {5}

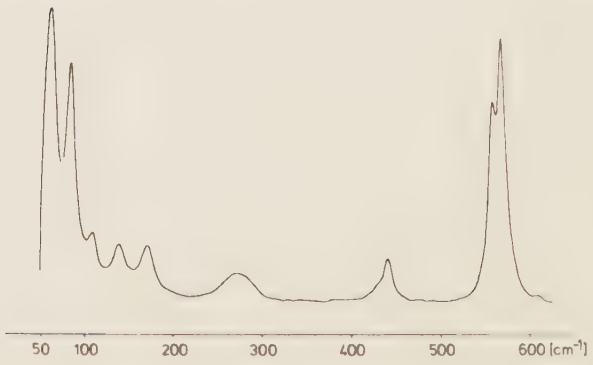


Abbildung 9c : Ramanspektrum von $(Me_2AuNH_2)_3$ im Bereich von 50 cm^{-1} bis 650 cm^{-1}. Erregerlinie 647.1 nm, 300 mW

3.1.3 ^{1}H-NMR - Spektrum von $(Me_2AuNH_2)_3$

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des trimeren Dimethylgoldamids zeigt nur ein Singulett für die Methylprotonen bei δ = 0.565 ppm in $CDCl_3$. Das Resonanzsignal der Amidoprotonen kann nicht beobachtet werden.

Das Auftreten eines Singuletts spricht für die magnetische Äquivalenz der Methylgruppen, wie sie in der Sesselkonformation zu erwarten wäre. Zwar gäbe die schnelle Fluktuation des Moleküls, wie sie z.B. im Falle des $(Me_2AlN(CH_2)_2)_3$ beobachtet wurde, ebenfalls Anlaß zu nur einer Resonanzlinie, doch scheint auf Grund sterischer Überlegungen das Vorliegen der Sesselkonformation im $(Me_2AuNH_2)_3$ auch in Lösung als wahrscheinlich {14}.

Beim Dimethylgoldhydroxid hingegen treten zwei Signale für die Methylgruppen auf, dies steht in Einklang mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, wonach auf Grund der annähernden S_4-Symmetrie des Moleküls je ein Satz äquatorialer und axialer Methylgruppen vorliegt, die magnetisch nicht äquivalent sind. Diese Konformation wird offensichtlich auch in Lösung annähernd beibehalten, dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen {6}. Erstens kann man annehmen, daß das Molekül auch in Lösung durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in der endo-endo - Konformation gehalten wird; diese Möglichkeit erscheint auf Grund von IR-Spektren in Lösung als die weniger wahrscheinliche.
Eine andere mögliche Erklärung für die Nichtäquivalenz der Methylgruppen in Lösung wäre, daß durch Rotation um die Au-C-Bindung das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs in die Nähe eines weiteren Goldatoms kommt, das auf diese Weise seine Koordinationszahl erhöht. Dies würde wiederum zu einer Struktur führen, in der axiale und äquatoriale Methylgruppen vorliegen. Effekte dieser Art sind auf Grund des Fehlens freier Elektronenpaare und der unterschiedlichen Struktur beim $(Me_2AuNH_2)_3$ nicht möglich.

3.1.4 Massenspektren des Dimethylgoldamids

Zur weiteren Charakterisierung des Produkts wurden ein elektronenstoßinduziertes - sowie ein Felddesorptionsmassenspektrum aufgenommen.

Das in Abbildung 10 dargestellte elektronenstoßinduzierte Massenspektrum zeigt bei m/e 729 mit sehr geringer Intensität den Molekülpeak. Durch Abspaltung von vier Methyl- und einer Amidogruppe entsteht das Fragment mit m/e 653. Abspaltung aller Methylgruppen führt zu dem Fragment $(AuNH_2)_3^+$ mit m/e 639. Der Basispeak bei m/e 623 entspricht einer Abspaltung von sechs Methyl- und einer Amidogruppe, kann also dem $Au_3(NH_2)_2^+$ zugeordnet werden. Der sukzessive Verlust der NH_2-Gruppen führt zum Au_3^+-Ion.
Durch asymmetrische Spaltung entsteht bei m/e 486 ein Fragment, das formal der dimeren Einheit zugeordnet werden kann; auch diese zerfällt stufenweise unter Verlust aller CH_3- und NH_2-Gruppen bis zum Au_2^+. Das Signal einer monomeren Einheit, sowie sich daraus durch Zerfall ergebende Spaltprodukte mit einem Goldatom treten nur mit geringer Intensität auf.
Tabelle 11 enthält die relativen Intensitäten der Massenpeaks sowie die dazugehörigen Fragmentionen.

Die Felddesorptionstechnik stellt eine schonendere Art der Ionenerzeugung im Massenspektrometer dar [26] . Die derart erzeugten, im Vergleich zu den durch Elektronenstoß mit 70 eV Elektronen erhaltenen, relativ energiearmen Ionen zeigen eine geringere Tendenz zu fragmentieren. Das FD-Spektrum zeigt deshalb auch weniger Signale, die zudem alle bei hohen m/e-Werten liegen. Der Basispeak entspricht mit m/e 729 der trimeren Einheit. Oberhalb m/e 729 treten noch Signale auf, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Ihre Intensität ist durchweg kleiner als 10 % . Das Signal für die tetramere Einheit wird nicht beobachtet. Dies steht im Gegensatz zu den von ADAMS für sein Produkt erhaltenen Ergeb-

nissen, wonach sowohl die tetramere - als auch die trimere Einheit im Massenspektrum auftreten.
Das FD-Massenspektrum des $(Me_2AuNH_2)_3$ ist in Abbildung 11 wiedergegeben.

Abbildung 10 : Massenspektrum des $(Me_2AuNH_2)_3$

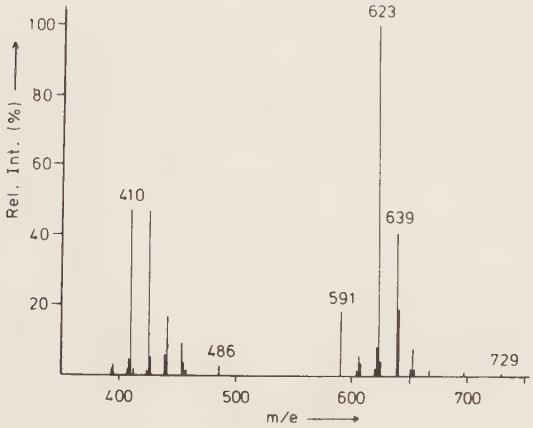


Abbildung 11 : FD-Massenspektrum des $(Me_2AuNH_2)_3$

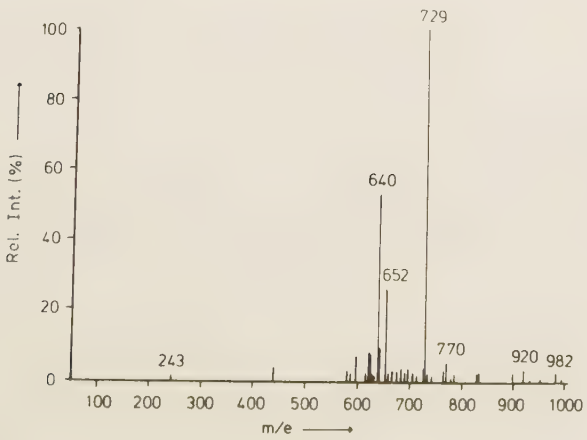


Tabelle 11: Elektronenstoß-Massenspektrum von $(Me_2AuNH_2)_3$

m/e	Intensität	Fragment
729	1	M^+
653	7.9	$Me_2Au_3(NH_2)_2^+$
639	40.1	$Au_3(NH_2)_3^+$
623	100.0	$Au_3(NH_2)_2^+$
607	5.6	$Au_3NH_2^+$
591	17.7	Au_3^+
486	2.6	$(Me_2AuNH_2)_2^+$
454	9.2	$(Me_2Au)_2^+$
441	16.4	$(MeAuNH_2)_2^+$
426	46.1	$Au_2(NH_2)_2^+$
410	46.1	$Au_2NH_2^+$
395	2.6	Au_2H^+
394	1.6	Au_2^+

3.2 Strukturbestimmung von $(Me_2AuNH_2)_3$

Geeignete Einkristalle wurden nach der in 3.1 beschriebenen Methode erhalten. Die im Dunkeln luftstabilen Kristalle wurden auf einen Glasfaden aufgeklebt. Die Durchführung der Messungen erfolgte wegen der Strahlungsempfindlichkeit des Kristalls bei $-60°$ C.

BUERGER-Präzessionsaufnahmen mit MoKα-Strahlung um 100 und 010 lieferten ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Laue-Symmetrie mmm.
Die folgenden systematischen Auslöschungen wurden beobachtet:

$$hkl: \quad h + k = 2n + 1$$

$$h01: \quad 1 = 2n + 1$$

Diese Bedingungen werden von den Raumgruppen $Cmc2_1$ (Nr. 36), C2cm (≙ Ama2, Nr. 40) und Cmcm (Nr. 63) erfüllt {27}.
Die Strukturbestimmung bestätigte die Raumgruppe C2cm (≙ Ama2).
Die aus BUERGER-Aufnahmen gewonnenen Gitterkonstanten wurden an Hand von 25 genau zentrierten Reflexen auf dem Einkristalldiffraktometer nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Durch Transformation der Zellkonstanten mit der

Matrix:
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

gelangt man von C2cm in die Standardaufstellung der Raumgruppe Nr. 40: Ama2.

Tabelle 12 enthält die Zellkonstanten von $(Me_2AuNH_2)_3$

Tabelle 12 : Kristalldaten von $(Me_2AuNH_2)_3$ (bei 210 K)
Standardabweichungen in Klammern.

Raumgruppe : Ama2	
a = 1653.4(6) pm	V = 1367.0 • 10^6 pm^3
b = 1844.4(8) pm	Z = 4
c = 448.1(7) pm	ρ_x = 3.543 g/cm^3

3.2.1 Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(Me_2AuNH_2)_3$

Die Ermittlung der Reflexintensitäten erfolgte auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 mit MoKα-Strahlung (Graphitmonochromator). Im Beugungswinkelbereich von θ = 3° bis 33° wurden 4591 Reflexe registriert; die in Bezug auf den Untergrund und die Vorpolarisation des Graphitmonochromators, sowie den Lorentz - und den Polarisationsfaktor korrigiert wurden. Nach Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur und Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 704 Reflexe mit einer Intensität $I > 3\,\sigma(I)$, die zur Rechnung verwendet wurden. Die Bestimmung der Lage der Goldatome erfolgte durch Direkte Methoden mit dem Programmsystem MULTAN 82 [28]. Die Verfeinerung führte unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die beiden Goldatome bereits auf einen R-Wert von 0.053 . Eine anschließende Differenzfourier-Synthese erbrachte die Lage der Stickstoff - und Kohlenstoffatome, deren Einbeziehung in die Verfeinerung mit iso-

tropen Temperaturparametern den R-Wert bei 0.037 konvergieren ließ. Wasserstoffatomlagen wurden nicht berücksichtigt. Die Orts- und Temperaturparameter der Atome sind in Tabelle 13a und 13b angegeben.

Tabelle 13a : Atomkoordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten, sowie isotrope Temperaturfaktoren B $[10^4 pm^2]$. Für die Atome Au1 und Au2 wurde B_{eqv} aus den B_{ij} berechnet. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B
Au1	0.14228(5)	0.12332(5)	0.000	2.50(1)
Au2	0.250	0.28946(7)	0.007(1)	2.39(2)
N12	0.161(2)	0.225(1)	0.232(7)	3.5(5)
C12	0.124(2)	0.022(2)	-0.177(8)	3.7(6)
C21	0.334(2)	0.352(2)	-0.179(9)	3.7(6)
N11	0.250	0.087(2)	0.22(1)	3.5(7)
C11	0.036(2)	0.157(2)	-0.187(8)	3.5(6)

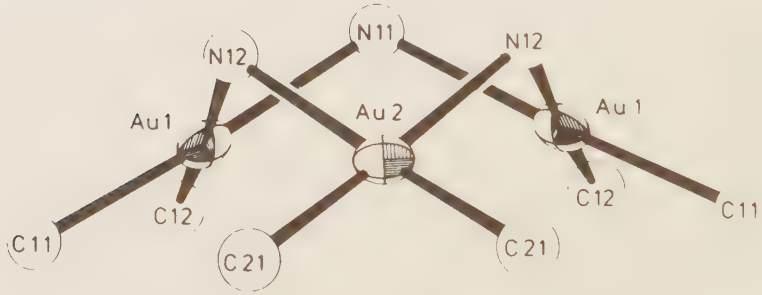
Tabelle 13b : Anisotrope Temperaturfaktoren der Goldatome im $(Me_2AuNH_2)_3$ in pm^2 .

Name	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au1	329(3)	351(3)	271(3)	-25(4)	7(1)	111(8)
Au2	393(5)	276(5)	241(5)	0	0	- 6(2)

3.2.2 Diskussion der Struktur von $(Me_2AuNH_2)_3$

Die Strukturbestimmung bestätigt das auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden geschlossene Vorliegen einer trimeren Einheit. Die Au - und die N-Atome bilden dabei einen Sechsring mit alternierenden Au-N - Bindungen. Der $(Au-N)_3$-Ring nimmt die Sesselkonformation des Cyclohexans ein und besitzt annähernd die Punktsymmetrie C_{3v}. Abbildung 12 zeigt die Kristallstruktur des $(Me_2AuNH_2)_3$.

Abbildung 12: Kristallstruktur des $(Me_2AuNH_2)_3$



Die Goldatome sind annähernd quadratisch planar von zwei C - und zwei N-Atomen umgeben. Die Winkel N12Au1N11 und N12Au2N12' weisen mit 86.0 bzw. 86.5° geringere Abweichungen vom Erwartungswert auf, als dies bei den dimeren Verbindungen der Fall ist, wo die NAuN - Bindungswinkel mit 82 bzw. 77° deutlich kleiner als 90° sind.

Die Ausbildung des Sechsringes bedeutet für den Au-N - Heterocyclus aber vor allem auch eine Herabsetzung der Winkelspannung am Stickstoff. Die Winkel Au1N12Au2 und Au1N11Au1' entsprechen mit 110.8 bzw.112.4° fast dem idealen Tetraeder-

winkel von 109.5°, im Vergleich dazu sind die AuNAu - Winkel in den Vierringheterocyclen mit 98° für $(Me_2AuNMe_2)_2$ und 92.9° für $(Me_2AuNHMe)_2$ deutlich verkleinert.

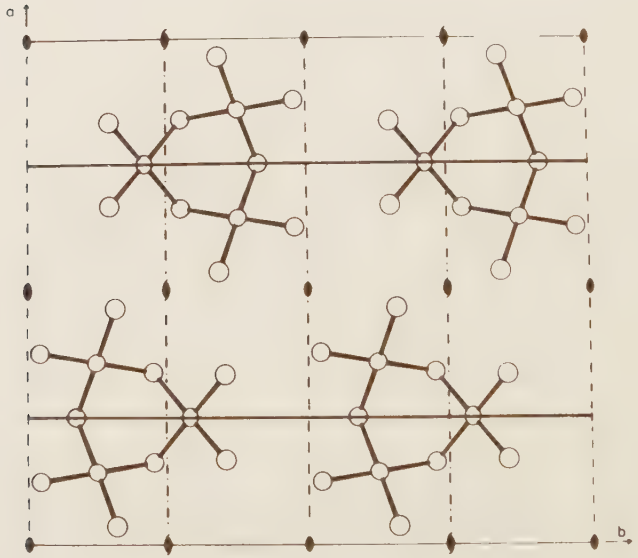
Die Vergrößerung des Ringsystems wirkt sich ebenfalls günstig auf die nichtbindenden Abstände im Ring aus. Der Au-Au - Abstand gibt mit 354 pm zu weniger Wechselwirkung Anlaß als in den Vierringen, wo Au-Au - Abstände von 323 pm bzw. 308 pm gefunden wurden. Der N-N - Abstand ist mit 294 pm ebenfalls größer als im $(Me_2AuNMe_2)_2$ mit 280 pm oder im $(Me_2AuNHMe)_2$ mit 266 pm . Die bindenden Abstände liegen dagegen im selben Bereich wie bei den Vierringheterocyclen. Tabelle 14 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel im $(Me_2AuNH_2)_3$.

Tabelle 14 : Abstände [pm] und Winkel [Grad] im $(Me_2AuNH_2)_3$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			Winkel in Grad			
Au1	N11	214.4(8)	N12	Au1	N11	86.0(5)
Au1	N12	216.4(1.0)	N12	Au1	C11	93.1(4)
Au1	C11	204.7(1.2)	N12	Au1	C12	174.1(5)
Au1	C12	205.2(1.2)	N11	Au1	C11	176.6(5)
Au2	N12	214.1(1.0)	C12	Au1	N11	91.1(5)
Au2	C21	198.8(1.3)	C12	Au1	C11	89.5(5)
Au1	Au1	356.3(1)	N12	Au2	N12	86.5(5)
Au1	Au2	354.5(1)	N12	Au2	C21	176.7(5)
N11	N12	293.9(4.1)	C21	Au2	C21	88.2(8)
C11	C12	288.9(4.5)	Au1	N12	Au2	110.8(5)
			Au1	N11	Au1	112.4(7)

Die Elementarzelle enthält vier trimere Moleküle, deren Anordnung in der Zelle aus Abb. 13 ersichtlich ist.
Die intermolekularen Abstände der Methylgruppen liegen im Bereich von 390 bis 425 pm. Zusammen mit dem ebenfalls kurzen Abstand von 448 pm in Richtung der c-Achse ergibt sich so eine dichte Packung der Moleküle, die eine relativ hohe Dichte von 3.54 g/cm^3 bewirkt.

Abbildung 13 : Projektion auf die ab - Ebene der Elementarzelle des $(Me_2AuNH_2)_3$ mit den Symmetrieelementen der Raumgruppe Ama2 .



------ axiale Gleitspiegelebene

-•-•- diagonale Gleitspiegelebene

——— Spiegelebene

● zweizählige Achse

2_1 - Achse

3.3 Reaktionen von $(Me_2AuNH_2)_3$

a) Umsetzung mit HCl

$(Me_2AuNH_2)_3$ wird in verdünnter HCl gelöst, anschließend rührt man noch 30 Minuten und zieht das Lösungsmittel ab.
Das IR-Spektrum des so erhaltenen Rohproduktes zeigt keine Banden des Ausgangsproduktes mehr. Vielmehr wurden die Amidoliganden durch Chlor substituiert, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des $(Me_2AuCl)_2$ zeigt {29}.
Diese für Metallamide typische Reaktion {30} wurde auch beim Knallgold beobachtet. Sowohl das $(Me_2AuNH_2)_2$ als auch das Knallgold hydrolysieren in neutralem wässrigem Medium nicht, in sauren Lösungen erfolgt jedoch eine Spaltung der Metall-Stickstoff-Bindung.

b) Umsetzung mit KOH

Setzt man eine Lösung von $(Me_2AuNH_2)_2$ in $MeOH/Et_2O$ bei Raumtemperatur mit KOH um, so findet wie sich an Hand eines IR-Spektrums des Produktes belegen läßt keine Umsetzung statt.
Bei der Umsetzung von $(Me_2AuNH_2)_3$ mit wässriger KOH erfolgt bei Temperaturen oberhalb 60° C Zersetzung unter Au - Abscheidung.

c) Umsetzung mit KCN

Eine Lösung von $(Me_2AuNH_2)_3$ in $Et_2O/MeOH$ wird mit KCN versetzt und 2 h bei 40° C gerührt. Die Lösungsmittel werden anschließend am Vakuum abgezogen, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und filtriert. Ein nach dem Abdampfen des n - Hexans aufgenommenes IR-Spektrum zeigt Übereinstimmung mit dem Spektrum des Ausgangsprodukts. Im C≡N - Valenzschwingungsbereich ist keine Absorption zu beobachten.
$(Me_2AuNH_2)_3$ setzt sich also unter diesen Bedingungen nicht mit KCN um.

d) Umsetzung von $(Me_2AuNH_2)_3$ mit $MeNH_2$

Zu einer Lösung von $(Me_2AuNH_2)_3$ in Et_2O/MeOH wird eine 40%ige wässrige Methylamin-Lösung gegeben und über Nacht am Rückfluß gekocht.

Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der Rückstand in n-Hexan/Diethylether aufgenommen und anschließend filtriert. Die aus dem Filtrat isolierte weiße Substanz konnte schwingungsspektroskopisch als unumgesetztes $(Me_2AuNH_2)_3$ identifiziert werden. Nun löst man den Rückstand in Wasser und filtriert. Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat ergibt wenig weiße, pulverförmige Substanz, die in polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol mäßig löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan dagegen unlöslich ist. Die Verbindung verfärbt sich in trockenem Zustand bei Raumtemperatur mit der Zeit violett, in methanolischer Lösung erfolgt selbst bei -30° C langsame Zersetzung.

3.3.1 Diskussion des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung mit $MeNH_2$

Von dem Produkt wurden ein FD-Massenspektrum, ein ^1H-NMR - Spektrum sowie IR-Spektren angefertigt.

Das IR-Spektrum zeigt oberhalb 3000 cm^{-1} drei Absorptionen, die N-H - Valenzschwinungen zuzuordnen sind. Die C-H - Valenzschwingungen erscheinen im Bereich zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1}. Oberhalb von 1600 cm^{-1} tritt eine neue, sehr starke und breite Bande auf, der bei 1600 cm^{-1} die N-H - Deformationsschwingung als scharfe Absorption überlagert ist. Eine weitere intensive und breite Bande im Bereich von 1400 cm^{-1} kann der asymmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppen zugeordnet werden. Bei 1239 cm^{-1} und 1205 cm^{-1} beobachtet man die typischen symmetrischen Deformationsschwingungen der Gold-Methylgruppen. Neu sind im Vergleich

zum $(Me_2AuNH_2)_3$ die beiden Absorptionen zwischen 1000 und 1100 cm^{-1}, die der C-N - Valenz- sowie der γ-NH_2 - Schwingung zugeordnet werden können. Die Zuordnung weiterer bei 830, 702 und 665 cm^{-1} erscheinender Banden ist nicht eindeutig. Im Gold-Ligand-Valenzschwingungsbereich treten drei schwache bis mittelstarke Signale auf, die in der Lage gegenüber den beim $(Me_2AuNH_2)_3$ auftretenden Banden um 10 - 20 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben sind. In Tabelle 15a sind die IR-Schwingungsfrequenzen des Reaktionsproduktes zusammengefaßt. In diesem Zusammenhang muß auf die teilweise Zersetzung der Substanz während des Meßvorganges hingewiesen werden.

Tabelle 15a : IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von $(Me_2AuNH_2)_3$ mit $MeNH_2$.

Frequenz*	Intensität[a]	Zuordnung	Frequenz	Intensität	Zuordnung[b]
3291	m-st		1239	m	
3221	m-st	ν N-H	1205	st	$\delta_{sym}CH_3$
3160	m				
			1060	st	ν C-N
2952	m,vbr				
2916	m-st	ν C-H	1008	st	γ NH_2
2808	vw		980	w	
			830	st	τ NH_2 ?
1695	st,sh				
1660			806	w	ρ CH_3
	vst,vbr	δ N-H			
1637			702	m	ρ NH_2 ?
1600	m		665	w	
			556	w,br	ν Au-C
1469	st,sh				
1417	vst,vbr	$\delta_{as}CH_3$	500	m,br	ν Au-N
1372	st,sh		425	w,br	

*in cm^{-1} ; a,b Abkürzungen wie in Tabelle 10.

Ein in D_2O aufgenommenes ^1H-NMR-Spektrum zeigt im Bereich von 0.734 und 0.783 ppm eine Signalgruppe, die den Protonen von Au-CH_3 - Gruppen zuzuordnen ist. Ein breites Signal bei 2.433ppm belegt die Anwesenheit einer N-CH_3 - Gruppe. Auf Grund des H/D - Austausches ist eine Aussage über das Vorliegen einer $NHCH_3$ - oder einer NH_2CH_3 - Gruppe nicht möglich. Das Verhältnis der Anzahl von Au-CH_3 - Protonen zu N-CH_3 - Protonen ergibt sich durch Integration zu 3:2 .

Ein ebenfalls angefertigtes FD-Massenspektrum wiederlegt die ursprüngliche Vermutung, daß durch das $MeNH_2$ eine Ringspaltung zu einem monomeren Methylamin-Addukt des Amido - dimethylgold stattgefunden hat. Im FD-Massenspektrum tritt bei m/e 1014 ein Signal auf, das formal einer Au_5NMe^+ - Einheit zugeordnet werden könnte, bei m/e 985 erscheint das Signal des Au_5^+. Interessant ist daß auch bei m/e 972 ein Signal beobachtet werden kann, da dies genau dem Molekulargewicht des tetrameren Amido-dimethylgolds entspricht. Im Bereich unterhalb m/e 900 werden keine Fragment-Ionen mehr beobachtet. Die Aussagekraft des FD-Spektrums wird durch seine geringe absolute Intensität der Signale geschmälert, die allerdings teilweise auf die geringe Substanzmenge zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Umsetzung von $(Me_2AuNH_2)_3$ mit $MeNH_2$ ein neues Produkt entsteht in dem sich IR- und NMR - spektroskopisch das Vorhandensein der Me_2Au - und der N-CH_3 - Gruppierung nachweisen läßt, außerdem deutet das IR - Spektrum und das Lösungsverhalten der Substanz auf die Anwesenheit von NH_2 - Gruppen hin.

3.4 Versuche zur Darstellung von $(Me_2AuNH_2)_4$

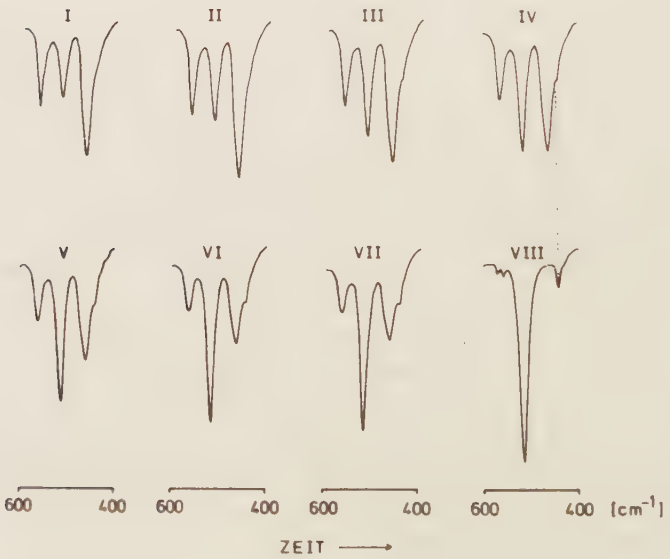
Die Umsetzung von Dimethylgoldiodid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak wurde mehrmals nach der bereits beschriebenen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Die IR - Spektren der dabei erhaltenen Produkte zeigten, daß dabei in allen Fällen fast ausschließlich die trimere Einheit erhalten wird, wenngleich im Bereich der Gold - Ligand - Valenzschwingungen bei einem Versuch auch Banden auftraten, die mit denen des tetrameren Amido - dimethylgolds übereinstimmten.
Beim Vergleich der von ADAMS angegebenen Arbeitsvorschrift mit der hier angewandten fällt ein deutlicher Unterschied auf. Bei der Zugabe der KNH_2 - Lösung zur Lösung von Dimethylgoldiodid in Ammoniak fällt nach ADAMS ein flockiger weißer Niederschlag aus, der dann mehrfach mit Ammoniak gewaschen wird und sich als $(Me_2AuNH_2)_4$ identifizieren läßt. Bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen, trat zwar kurzzeitig ein weißer Niederschlag auf, der dann aber wieder in Lösung ging.
Nach mehreren erfolglosen Versuchen gelang eine Reaktionsführung, die dem Ablauf nach dem in der von ADAMS angegebenen Vorschrift entsprach; bei der Zugabe der KNH_2 - Lösung zu der Lösung des Dimethylgoldiodids entstand ein flockiger, grauer Niederschlag. Dieser wurde durch wiederholtes Aufkondensieren von Ammoniak und anschließendes vorsichtiges Abdekantieren gewaschen. Ein IR - Spektrum des grauen pulverförmigen Rohproduktes aus dem Schenkel I der Reaktionsapparatur (Abb. 22) zeigt deutlich das Vorliegen von trimerem Amido - dimethylgold.
Der nach dem Abdampfen des Ammoniak aus dem zweiten Schenkel des Gefäßes verbliebene gräulich gefärbte Rückstand wird mit n-Hexan behandelt und von KI sowie unumgesetztem KNH_2 abfiltriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels kommt man zu einer weißen, faserartigen Substanz, deren Schwingungsspektrum mit dem des $(Me_2AuNH_2)_4$ übereinstimmt.

3.4.1 IR-Spektrum des $(Me_2AuNH_2)_4$

Die Schwingungsfrequenzen des $(Me_2AuNH_2)_4$ sind in Tabelle 10 angegeben, eine Diskussion des Spektrums findet sich bei ADAMS {5} , so daß sie an dieser Stelle nicht wiederholt werden soll. Ein wichtiger und neuer Aspekt ist jedoch die Veränderung des IR-Spektrums mit der Zeit.

Bei der Registrierung des IR-Spektrums fiel auf, daß sich das Spektrum nicht mit ein und demselben KBr-Pressling reproduzieren läßt, sondern daß vielmehr mit der Zeit eine Veränderung der Bandenintensität eintritt. Dies ist in Abb. 14 für den hiervon besonders betroffenen Au-Ligand - Valenzschwingungsbereich aufgezeigt.

Abbildung 14 : Veränderung des IR-Spektrums des $(Me_2AuNH_2)_4$ im Bereich von 400 - 600 cm^{-1} (KBr-Pressling).



Die Spektren I - VII wurden jeweils im Abstand von ca. 5 Minuten aufgenommen, Spektrum VIII zeigt die Schwingungen des reinen Trimeren.

Die bei 561 cm^{-1} auftretende starke Au-C-Valenzschwinung des Tetrameren verliert mit der Zeit an Intensität, es verbleiben zwei sehr schwache Banden bei 569 cm^{-1} und 558 cm^{-1}, die dem Trimeren zugehören. ν_{as}Au-N des Tetrameren bei 460 cm^{-1} verschwindet, an ihre Stelle tritt eine mittelstarke Bande bei 440 cm^{-1}. ν_{s}Au-N bleibt praktisch lagekonstant, nimmt jedoch deutlich an Intensität zu.

3.4.2 Anmerkungen zum $(Me_2AuNH_2)_3$ und $(Me_2AuNH_2)_4$

Amido-dimethylgold tritt sowohl in einer tetrameren als auch in einer trimeren Form auf, wobei letztere die stabilere ist. Die Umwandlung der tetrameren Einheit in das Trimer erfolgt nicht nur unter den Aufnahmebedingungen eines IR - Spektrums, d.h. Bestrahlung und erhöhte Temperatur, vielmehr wandelte sich auch das zu Kristallisationsversuchen verwendete tetramere Produkt im Kühlschrank bei 0° C in das Trimer um.

Vom $(Me_2AuOH)_4$ wird ebenfalls berichtet, daß in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen Kristalle mit verschiedenartigem Habitus entstehen, deren IR-Spektren signifikante Unterschiede aufweisen {6}. Ein analoges Verhalten wird auch bei den Hydroxiden von Dimethylverbindungen der dritten Hauptgruppe gefunden. Dimethylgallium(III)hydroxid liegt kryoskopischen Messungen zufolge in Lösung trimer vor {31}, die Kristallstrukturanalyse ergab hingegen das Vorliegen tetramerer Einheiten {32}.

Die für die Darstellung des tetrameren Produktes erforderlichen Bedingungen sind noch nicht klar. Bei den wiederholten Umsetzungen von $(Me_2AuI)_2$ mit KNH_2, bei denen die Versuchsbedin-

gungen nur in geringem Maße voneinander abwichen, wurde fast immer das Trimer erhalten. Dies legt nahe, daß für die Darstellung des Tetrameren in Bezug auf die Konzentration der Reaktionspartner ganz bestimmte Verhältnisse vorliegen müssen.

Nachdem die einzige größere Menge tetrameren Produktes aus dem Gefäß isoliert wurde, das gleichzeitig auch den KNH_2 - Überschuß enthielt, lag die Vermutung nahe, daß die Bildung der tetrameren Einheit aus eventuell in Lösung vorliegenden $[Me_2Au(NH_2)]_2$ - oder oligomeren $[Me_{2x}Au_x(NH_2)_{x+1}]^-$ - Spezies erfolgt. Dies konnte jedoch nicht eindeutig bestätigt werden.

Interessant ist, daß vom Gesichtspunkt der Raumerfüllung her die Strukturen des $(Me_2AuOH)_4$ mit $\rho_x = 3.54\ g/cm^3$ und des $(Me_2AuNH_2)_3$ ebenfalls mit $\rho_x = 3.54\ g/cm^3$ äquivalent sind. Beim Dimethylgoldhydroxid ist auf Grund der Möglichkeit zur Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken die aufgefundene tetramere Form mit S_4 - Symmetrie wohl begünstigt, für das Amido-dimethylgold wären Stabilisierungseffekte solcher Art nicht zu erwarten.

4.1 Darstellung und Eigenschaften von Pyrazolato - dimethylgold(III)

Das Pyrazolat-Ion kann sowohl als terminaler einzähniger, als auch als verbrückender "exozweizähniger"* Ligand auftreten. Komplexe des unsubstituierten Pyrazols, sowie verschiedener substituierter Pyrazolderivate mit Gold in der Oxidationsstufe +I sind wohlbekannt, dabei kann das Pyrazolat-Ion sowohl als einzähniger Ligand, wie z.B. im Ph_3PAu-pyz oder als "exozweizähniger " Ligand wie im $[Ph_3PAupyzAuPPh_3]^+$ bzw. den trimeren Spezies $(Aupyz)_3$ fungieren {33}.
Vom dreiwertigen Gold kennt man bisher überwiegend Komplexe mit Poly(pyrazolyl)borat-Liganden, wie z.B. $AuCl_2(pyz_2BPh_2)$. Durch Thermolyse des $AuCl_2(HB(Me_2pyz)_3)$ in heißem 1,2-Dimethoxyethan entstehen orange Kristalle der Zusammensetzung $AuCl_2(Me_2pyz)$. Die Verbindung muß auf Grund des Massenspektrums als $(AuCl_2(Me_2pyz))_3$ formuliert werden. Man kann sie sich durch formale oxidative Addition von Cl_2 an die Goldatome des bekannten $Au_3(Me_2pyz)_3$ - Komplexes entstanden denken {34}. Die oxydative Addition von I_2 an die trimeren Komplexe einwertiger Goldpyrazolate führt nur zu gemischtvalenten Verbindungen {33}.
Das Pyrazolation bildet also mit Gold sowohl in der Oxydationsstufe +I als auch in der Oxydationsstufe +III neungliedrige Gold-Stickstoff-Heterocyclen. Die Bildung des relativ großen Neunringes wird dabei jeweils durch die 180° Bindungswinkel im einwertigen - bzw. im trans-disubstituierten dreiwertigen Gold erzwungen.

Da die Dimethylgoldeinheit in allen bisher bekannten Komplexen auf Grund des starken trans-Effektes der Methylgruppe cis-Anordnung aufweist {35}, sollte bei der Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit Kpyz ein neuartiger, nichtplanarer dimerer Gold-Stickstoff-Heterocyclus entstehen. Dieser Sachverhalt ergibt sich auch aus der Starrheit des Pyrazolatliganden, wie an Hand von Molekülmodellen gezeigt werden kann.

Die Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit Kpyz wurde ähnlich wie die bereits beschriebene Umsetzung mit LiNHMe durchgeführt.

Zu einer Lösung von $(Me_2AuI)_2$ in n-Hexan wird bei -5° C unter Rühren eine Suspension von Kpyz in n-Hexan/Diethyl - ether gegeben. Man steigert die Reaktionstemperatur allmählich auf 40° C und hält diese 30 Minuten lang. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert, das Filtrat ist klar, der aus KI und überschüssigem Kpyz bestehende Filterrückstand ist rein weiß und somit frei von elementarem Gold. Nach dem Einengen des Filtrats kristallisieren bei -20° C klare plättchenförmige Kristalle von $(Me_2Aupyz)_2$ aus.
$(Me_2Aupyz)_2$ ist eine farblose, licht- und luftstabile Verbindung, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und in Wasser unlöslich ist. Im Vergleich zu anderen Dimethylgold - Verbindungen ist $(Me_2Aupyz)_2$ thermisch recht beständig, es zersetzt sich erst oberhalb 165° C (DTG) .

*Der Begriff der Zähnigkeit wird in der Regel für Chelatliganden verwendet. Einem Vorschlag von S.TROFIMENKO zufolge kann hier die Bezeichnung "exo-zweizähnig" für einen Liganden verwendet werden, der nicht als Chelatligand fungieren kann, jedoch als Brückenligand Bindungen zu zwei verschiedenen Metall- oder Metalloid-Zentren ausbildet.
Für die Beschreibung eines zweizähnigen Chelat - Liganden schlägt TROFIMENKO die Bezeichnung "endo-zweizähnig" vor {36}.

4.1.1 Molekulargewichtsbestimmung von $(Me_2Aupyz)_2$

Die in Chloroform mit Benzil als Eichsubstanz durchgeführte osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 592, der gut mit dem Molekulargewicht der dimeren Einheit von 588 übereinstimmt. Dies bestätigt das bereits auf Grund von Modellüberlegungen vermutete Vorliegen von dimeren $(Me_2Aupyz)_2$ - Molekülen.

4.1.2 Massenspektrum des $(Me_2Aupyz)_2$

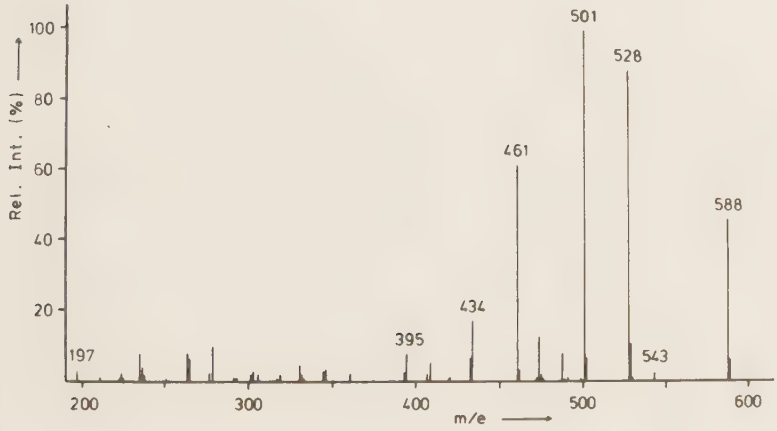
Im Elektronenstoß-Massenspektrum tritt bei m/e 588 mit einer Intensität von 46 % der M^+ - Peak für die dimere Einheit auf. Die große Intensität dieses Peaks kann als Beweis für die vergleichsweise hohe Stabiltät des $(Me_2Aupyz)_2$ gewertet werden. Durch Abspaltung aller Methylgruppen entsteht das $Au_2pyz_2^+$-Fragmention, das eine Intensität von 88 % besitzt. Der Basispeak bei m/e 501 entsteht durch Abspaltung aller Methylgruppen aus dem Molekülion, sowie der Eliminierung von HCN aus einem der beiden Pyrazolat-Liganden. Durch weitergehende Fragmentierung des Pyrazolat-Liganden entstehen die Bruchstücke mit m/e 488 und 474; auch die vollständige Abspaltung einer Pyrazolateinheit ist beobachtbar. Das Signal des Au_2pyz^+ erscheint bei m/e 461. Der Abbau des zweiten Pyrazolat-Liganden erfolgt nach dem gleichen Schema.
Bei m/e 395 tritt das Signal des Au_2H^+ - Ions auf.
Die nur ein Goldatom enthaltenden Bruchstücke erscheinen mit geringen Intensitäten, jedoch sind auch hier wieder die typischen Methyl- bzw. HCN - Abspaltungen zu beobachten.

Abbildung 15 zeigt das Massenspektrum des $(Me_2Aupyz)_2$. Die m/e - Werte und dazugehörige Fragmentionen sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16 : Fragmentierungsschema des $(Me_2Aupyz)_2$

m/e	Intensität	Fragment
588	46.0	$(Me_2Aupyz)_2^+$
		↓ - 4 CH_3
543	2.6	
528	88.0	$(Aupyz)_2^+$
		↓ - HCN
501	100.0	$(C_2H_2NAu_2pyz)^+$
488	7.9	↓
474	12.5	↓
461	60.9	$(Au_2pyz)^+$
		↓ - HCN
434	17.2	$(Au_2C_2H_2N)^+$
		↓
409	5.2	Au_2N^+
395	7.9	Au_2H^+
361	2.5	$(Me_2Aupyz_2)^+$

Abbildung 15 : ES - Massenspektrum von $(Me_2Aupyz)_2$
Einlassystem : direkt
Elektronenenergie : 70 eV
Temperatur der Ionenquelle : 200° C



4.1.3 ^{1}H-NMR - Spektrum von $(Me_2Aupyz)_2$

Das dimere Pyrazolato-dimethylgold ergibt ein scharfes Resonanzsignal für die beiden Methylgruppen am Gold. Die Signale der H - Atome am Pyrazolring sind wegen der Kopplung mit den benachbarten Protonen aufgespalten. Das Signal der beiden α - Protonen ist auf Grund der Wechselwirkung mit dem β - Proton in ein Dublett aufgespalten. Aus der Wechselwirkung mit den beiden α - Protonen resultiert für den β - ständigen Wasserstoff eine Signalaufspaltung zu einem Triplett. Die magnetische Äquivalenz sowohl der α - ständigen Protonen am Pyrazolring als auch der Protonen der Methylgruppen am Gold läßt auf einen über symmetrische Pyrazolatbrücken verknüpften Komplex schließen. Abb. 16 zeigt das NMR - Spektrum des $(Me_2Aupyz)_2$; Chemische Verschiebung und Intensität der Signale der einzelnen Protonensorten sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

Abbildung 16 : ^{1}H-NMR-Spektrum von $(Me_2Aupyz)_2$ in CCl_4.

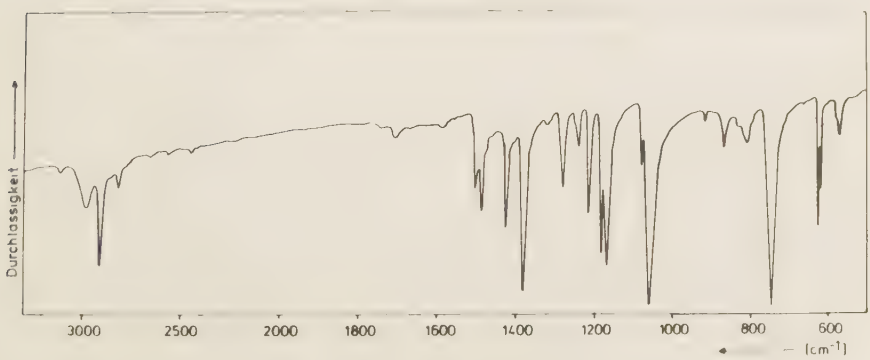
Tabelle 17 : ^{1}H-NMR - spektroskopische Daten von $(Me_2Aupyz)_2$.

ppm	Intensität	Integral	Zuordnung
1.136	4542	937	CH_3-Au
6.379	99	34	
6.402	296	75	β - CH
6.428	186	39	
7.481	541	141	α - CH
7.507	734	146	

4.1.4 Schwingungsspektren von $(Me_2Aupyz)_2$

Über die Interpretation der Schwingungsspektren von μ_2 - verbrückten Pyrazolatkomplexen ist in der Literatur noch wenig bekannt. VOS berichtet jedoch, daß IR - Spektren von symmetrischen μ_2 - Pyrazolatkomplexen im Bereich der C-H - out of plane - sowie der Ringdeformationsschwingungen auf Grund der höheren Lokalsymmetrie weniger Absorptionen aufweisen, als die Spektren von Komplexen mit terminalen Pyrazol - oder Pyrazolat-Liganden {37}. In Übereinstimmung mit diesen Angaben finden sich beim dimeren Pyrazolato-dimethylgold nur zwei Absorptionen für die C-H - out of plane Schwingungen bei 868 cm^{-1} und 745 cm^{-1} sowie eine Ringdeformationsschwingung bei 622 cm^{-1}.
Das IR - Spektrum des $(Me_2Aupyz)_2$ im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} ist in Abbildung 17 wiedergegeben.

Abbildung 17 : IR-Spektrum des $(Me_2Aupyz)_2$ in KBr.



Das FIR - Spektrum zeigt bei 572 cm^{-1} und 579 cm^{-1} die Au-C - Valenzschwingungen, im Ramanspektrum treten diese ganz charakteristisch mit der größten Intensität auf.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Amido-dimethylgold-Verbindungen findet sich beim Pyrazolato-dimethylgold im Bereich zwischen 550 cm^{-1} und 350 cm^{-1} keine Absorption, die einer Au-N - Valenzschwingung zugeordnet werden könnte; dies ist umso erstaunlicher, als die Metall - Stickstoff - Valenzschwingung in dem vergleichbaren $Pt(pyz)_2$ bei 426 cm^{-1} gut beobachtet werden kann {38}.

Die CAuC - Deformationsschwingung erscheint sowohl im FIR - als auch im Raman - Spektrum bei 287 cm^{-1} als breite Bande. Das FIR - und das Ramanspektrum des $(Me_2Aupyz)_2$ im Bereich von 600 - 100 cm^{-1} sind in Abbildung 18a bzw. 18b abgebildet.

Abbildung 18a : FIR - Spektrum von $(Me_2Aupyz)_2$ in Polyethylen.

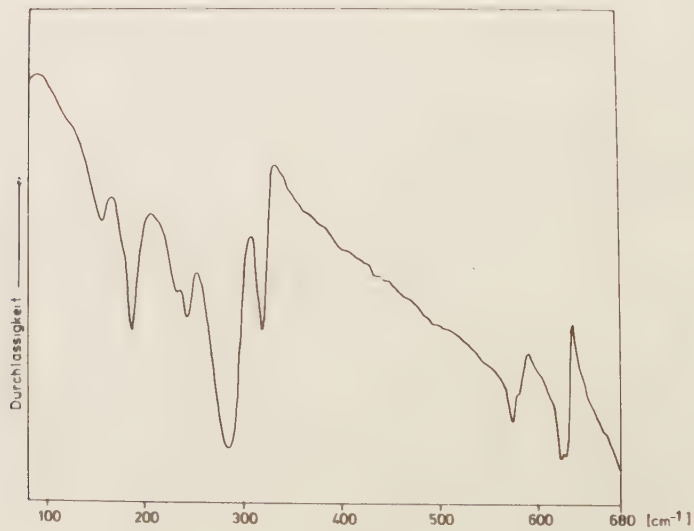
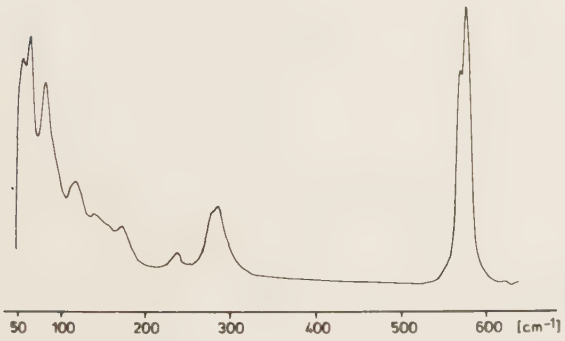


Abbildung 18b : Raman - Spektrum von $(Me_2Aupyz)_2$.
Erregerlinie : 647.1 nm , 200 mW



4.2 Strukturbestimmung von $(Me_2Aupyz)_2$

4.2.1 Kristalldaten und Raumgruppe von $(Me_2Aupyz)_2$

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden wie bereits in 4.1.1 beschrieben erhalten.

BUERGER - Präzessionsaufnahmen ergaben außer dem stets vorhandenen Symmetriezentrum keine weiteren Symmetrieelemente, so daß ein triklines Kristallsystem für $(Me_2Aupyz)_2$ angenommen werden mußte.
Die endgültige Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf dem Einkristalldifraktometer an Hand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung. Die Kristalldaten des $(Me_2Aupyz)_2$ sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Mit Hilfe der Methode von KEMPSTER und LIPSON zur Abschätzung der Anzahl der Atome pro Elementarzelle aus

dem Zellvolumen ergab sich ein Wert von 180 Atomen, entsprechend 10 dimeren Molekülen {39}.

Tabelle 18 : Kristalldaten des $(Me_2Aupyz)_2$ bei 210° K .

Raumgruppe : $P\bar{1}$	$V = 2868.9 \cdot 10^6$ pm^3
a = 1375.9(5) pm	α = 90.10(5)°
b = 1495(1) pm	β = 93.74(3)°
c = 1545.8(7) pm	γ = 114.91(6)°
Z = 8	ρ_x = 2.724 g/cm^3

4.2.2 Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von $(Me_2Aupyz)_2$

Zur Strukturbestimmung wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 im Beugungswinkelbereich von θ = 3° bis θ = 15° mit ω/θ - scan und MoKα - Strahlung (Graphitmonochromator) die Intensität von 3339 Reflexen registriert. Alle Reflexe wurden in Bezug auf den Untergrund, den LORENTZ - und den Polarisationsfaktor sowie die Vorpolarisation des Graphitmonochromators korrigiert.
Nach der Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur verblieben 2517 Reflexe mit $I > 3\,\sigma(I)$, die zur Rechnung verwendet wurden.

Die Lage des ersten Goldatoms konnte aus der Pattersonsynthese entnommen werden, weitere Goldlagen erhielt man dann aus einer Differenzfouriersynthese. Insgesamt wurden acht Goldatome in der asymmetrischen Einheit gefunden. Nach anisotroper Verfeinerung der Temperaturparameter der Goldatome und anschließender Differenzfouriersynthese konnten auch die C - und N - Atome lokalisiert werden.

Die Lagen der H - Atome wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen. Der Gütefaktor der Strukturbestimmung ergab sich danach zu R = 0.058 .

Die Rechnung zeigte, daß von den beiden möglichen Raumgruppen P1 und $P\bar{1}$ letztere die Richtige ist. Pro asymmetrische Einheit wurden vier dimere Moleküle gefunden, so daß in der Elementarzelle acht Formeleinheiten vorliegen. Dies steht im Gegensatz zu dem nach der Formel von KEMPSTER und LIPSON erwarteten Wert von zehn Formeleinheiten. Die Differenzfouriersynthese erbrachte zwar noch Peaks mit einer Elektronendichte > 1 $e/10^6$ pm^3, dabei handelt es sich jedoch ausschließlich um Maxima, die sich in einem physikalisch nicht sinnvollen, kurzen Abstand zum Gold befinden.

Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome im $(Me_2Aupyz)_2$ sind in Tabelle 19a und 19b aufgeführt.

Tabelle 19a : Ortskoordinaten in Bruchteilen von Gitterkonstanten, sowie isotrope Temperaturparameter B [10^4 pm^2] . Für die anisotrop verfeinerten Goldatome erfolgt die Angabe der B_{eqv} - Werte. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B
Au1	0.6673(2)	0.3899(2)	-0.8794(2)	3.73(7)
Au2	0.8659(2)	0.5206(2)	-0.7038(2)	3.32(7)
Au3	0.2251(2)	0.1861(2)	0.1715(2)	3.04(7)
Au4	0.4291(2)	0.3187(2)	0.3454(2)	3.13(7)
Au5	-0.1245(2)	0.0164(2)	0.2373(2)	3.58(7)
Au6	-0.3217(2)	-0.1204(2)	0.3912(2)	3.85(7)
Au7	1.2236(2)	0.6867(2)	0.3014(2)	3.23(7)
Au8	1.4169(2)	0.8283(2)	0.1464(2)	3.29(7)
N11	0.810(3)	0.419(3)	-0.877(3)	3(1)
N12	0.898(3)	0.454(3)	-0.822(3)	2(1)
N21	0.719(3)	0.543(3)	-0.849(3)	4(1)
N22	0.785(3)	0.585(3)	-0.783(3)	3(1)
N31	0.297(3)	0.119(3)	0.259(3)	4(1)
N32	0.365(3)	0.165(3)	0.324(3)	2(1)
N41	0.199(3)	0.261(3)	0.281(3)	2.1(9)
N42	0.278(3)	0.300(3)	0.338(3)	4(1)
N51	-0.089(3)	-0.051(3)	0.351(3)	2(1)
N52	-0.172(3)	-0.095(3)	0.400(3)	3(1)
N61	-0.204(4)	0.081(3)	0.313(3)	5(1)
N62	-0.267(4)	0.031(3)	0.370(3)	4(1)

Tabelle 19a : Fortsetzung 1

Atom	x	y	z	B
N71	1.301(3)	0.628(3)	0.222(3)	4(1)
N72	1.371(3)	0.679(3)	0.163(3)	2(1)
N81	1.186(3)	0.750(3)	0.191(3)	1.8(9)
N82	1.266(3)	0.799(3)	0.139(3)	3(1)
C13	1.000(5)	0.467(4)	-0.832(4)	5(2)
C14	0.981(5)	0.414(4)	-0.912(4)	5(2)
C15	0.870(5)	0.390(5)	-0.934(4)	6(2)
C23	0.801(5)	0.683(4)	-0.777(4)	6(2)
C24	0.733(5)	0.691(4)	-0.842(4)	5(2)
C25	0.687(6)	0.607(5)	-0.889(5)	7(2)
C33	0.394(4)	0.096(4)	0.364(4)	4(1)
C34	0.334(4)	0.005(4)	0.329(4)	4(2)
C35	0.268(4)	0.014(4)	0.263(4)	4(1)
C43	0.230(4)	0.347(4)	0.392(4)	4(1)
C44	0.125(4)	0.321(4)	0.372(4)	4(1)
C45	0.108(4)	0.267(4)	0.295(4)	4(1)
C53	-0.120(5)	-0.139(5)	0.464(5)	6(2)
C54	-0.015(4)	-0.112(4)	0.448(4)	4(1)
C55	0.005(5)	-0.052(4)	0.373(4)	5(2)
C63	-0.300(6)	0.091(6)	0.412(6)	9(2)
C64	-0.251(5)	0.187(4)	0.374(4)	5(2)
C65	-0.191(5)	0.178(4)	0.312(4)	5(2)

Tabelle 19a : Fortsetzung 2

Atom	x	y	z	B
C73	1.398(5)	0.604(5)	0.123(4)	6(2)
C74	1.346(6)	0.517(5)	0.153(5)	7(2)
C75	1.285(5)	0.523(4)	0.214(4)	5(2)
C83	1.207(4)	0.837(4)	0.077(4)	4(1)
C84	1.103(4)	0.801(4)	0.090(4)	4(1)
C85	1.088(4)	0.741(4)	0.163(4)	3(1)
C101	0.612(5)	0.240(5)	- 0.904(4)	6(2)
C102	0.519(6)	0.355(5)	- 0.882(5)	7(2)
C201	0.836(4)	0.586(4)	- 0.593(4)	4(1)
C202	0.946(5)	0.464(4)	- 0.618(4)	5(2)
C301	0.252(4)	0.111(4)	0.065(4)	4(1)
C302	0.153(5)	0.248(4)	0.080(4)	5(2)
C401	0.576(5)	0.338(5)	0.353(4)	6(2)
C402	0.500(5)	0.475(4)	0.372(4)	5(2)
C501	-0.042(5)	-0.042(4)	0.158(4)	5(2)
C502	-0.157(5)	0.086(5)	0.127(4)	6(2)
C601	-0.380(5)	-0.273(4)	0.406(4)	5(2)
C602	-0.467(5)	-0.157(4)	0.386(4)	5(2)
C701	1.26684)	0.629(4)	0.412(4)	4(2)
C702	1.141(5)	0.741(5)	0.384(5)	6(2)
C801	1.566(5)	0.871(4)	0.150(4)	5(2)
C802	1.473(6)	0.982(5)	0.129(5)	7(2)

Tabelle 19b : Anisotrope Temperaturparameter [10 pm^2] der Atome in $(Me_2Aupyz)_2$. Die Werte U_{ij} sind definiert für : $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \ldots + .. + 2\,U_{12}h\,k\,a^*\,b^* + \ldots + \ldots.)]$.

Name	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au1	60(1)	49(1)	35(2)	25(5)	-1(1)	-4(1)
Au2	54(1)	29(1)	46(2)	21.2(9)	-2(1)	-7(1)
Au3	53(1)	31(1)	34(2)	21.8(9)	-3(1)	-7(1)
Au4	57(1)	34(1)	31(2)	2281)	-4(1)	-5(1)
Au5	60(1)	32(1)	45(2)	21(1)	4(1)	-1(1)
Au6	67(2)	41(1)	38(2)	23(1)	3(1)	0(1)
Au7	54(1)	34(1)	38(2)	22(1)	7(1)	7(1)
Au8	60(1)	38(1)	33(2)	25(1)	10(1)	3(1)

4.2.3 Diskussion der Struktur von $(Me_2Aupyz)_2$

Die asymmetrische Einheit enthält vier Formeleinheiten, deren relative Anordnung in Abbildung 19 dargestellt ist.
Ein Einzelkomplex ist in Abbildung 20 wiedergegeben.

Das dimere Pyrazolato-dimethylgold ist aus zwei über Pyrazolatbrücken verknüpften Dimethylgoldeinheiten aufgebaut. Die Ausbildung eines spannungsfreien, planaren Ringsystems aus den dsp^2- hybridisierten Au-Atomen in Kombination mit den

sp^2- hybridisierten Stickstoffatomen in dem starren Pyrazolring ist jedoch nicht möglich. Das Molekül weicht dieser gespannten, ebenen Anordnung durch Abwinkelung der Ebene NAuN gegenüber der besten Ebene der vier Pyrazolatstickstoffatome um im Mittel 38° aus. Der Au_2N_4 - Heterocyclus nimmt also die Wannenkonformation des Cyclohexans ein; die Au-Atome liegen im Mittel 94 pm über der N_4 - Ringebene, der Interplanarwinkel zwischen den beiden Pyrazolatringen beträgt im Mittel 64.5°.

Die Goldatome sind leicht verzerrt quadratisch planar koordiniert, die Werte für die Winkel NAuN schwanken zwischen 90(2) und 85(2)° mit einem Mittelwert bei 87°. Eine ähnliche Streuung findet man für die Winkel CAuC die zwischen 77(2) und 87(2)° mit einem Mittelwert von 83° liegen.
Die gefundenen Au-N - Abstände liegen zwischen 182 und 223 pm, wobei der mittlere Au-N - Bindungsabstand 205 pm beträgt. Die Gold-Kohlenstoff-Abstände liegen im Bereich zwischen 182 und 214 pm mit einem Mittelwert von 204 pm. Die Werte für die Au-N - und Au-C - Abstände entsprechen den Erwartungen für normale kovalente Einfachbindungen {40}.

Bei der Betrachtung der Abstände und Winkel in den einzelnen Pyrazolat-Einheiten fällt die teilweise starke Abweichung im Vergleich zu den Abständen im freien Pyrazol auf.
Legt man jedoch die mittleren Abstände und Winkel aller Moleküle zugrunde, so zeigen diese praktisch keine signifikanten Unterschiede zu denen des freien Pyrazols oder denen anderer μ_2 - verbrückter Pyrazolatkomplexe {41,42} .
Die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 20a und 20 b wiedergegeben.

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle läßt sich am besten durch die Angabe der Winkel zwischen ausgewählten besten Ebenen darstellen. Tabelle 21 gibt die Interplanarwinkel charakteristischer Molekülebenen an.

Die in Abbildung 19 eingezeichneten Moleküle liegen alle in einer Zellenhälfte (z/c < 0.5) . Das Inversionszentrum erzeugt nocheinmal dasselbe Muster, so daß die Zelle insgesamt 8 dimere Moleküle enthält, die sich in zwei Sätze mit jeweils gleich orientierter N_4 - Ebene unterteilen lassen, die beiden Sätze stehen ihrerseits wiederum bezüglich der N_4 - Ebene um annähernd 90° verdreht.

Abbildung 19 : Elementarzelle von $(Me_2Aupyz)_2$. Die B - Werte der C- und N - Atome wurden der Übersichtlichkeit halber gleich $0.5 \cdot 10^4$ pm^2 gesetzt.

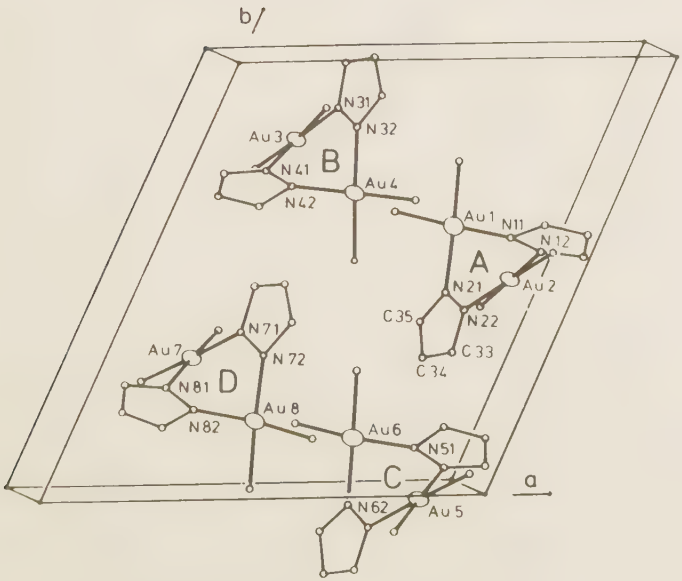


Abbildung 20 : Einzelkomplex von Bis [μ - Pyrazolato - dimethylgold(III)] . Die Atombezeichnungen entsprechen denen in Tabelle 19. Die zugehörigen Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 20a und 20b .

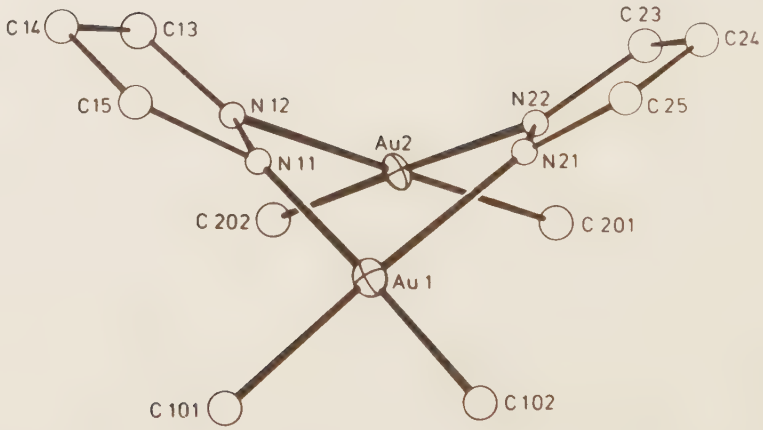


Tabelle 20a : Abstände im $(Me_2Aupyz)_2$ in pm . Die Bezeichnung der Atome entspricht der in Abbildung 19 bzw. 20 . Standardabweichungen in Klammern.

Atom1	Atom2	Abstand	Atom1	Atom2	Abstand
Au1	N11	182(4)	Au1	N21	212(4)
Au1	C101	206(6)	Au1	C102	188(8)
Au2	N12	223(4)	Au2	N22	210(5)
Au2	C201	212(6)	Au2	C202	206(7)
Au3	N31	212(5)	Au3	N41	216(4)
Au3	C301	213(6)	Au3	C302	210(7)
Au4	N32	209(4)	Au4	N42	197(5)
Au4	C401	191(7)	Au4	C402	214(6)
Au5	N51	215(4)	Au5	N61	213(6)
Au5	C501	214(8)	Au5	C502	211(7)
Au6	N52	193(5)	Au6	N62	209(5)
Au6	C601	209(6)	Au6	C602	184(7)
Au7	N71	209(5)	Au7	N81	210(4)
Au7	C701	207(6)	Au7	C702	213(8)
Au8	N72	206(4)	Au8	N82	193(4)
Au8	C801	187(6)	Au8	C802	211(7)
Au1	Au2	363.0(3)	Au3	Au4	365.3(3)
Au5	Au6	366.2(3)	Au7	Au8	363.2(3)
N11	N12	134(5)	N21	N22	129(6)
N31	N32	130(5)	N41	N42	129(5)

Tabelle 20a : Fortsetzung

Atom1	Atom2	Abstand	Atom1	Atom2	Abstand
N51	N52	193(5)	N61	N62	128(7)
N71	N72	136(6)	N81	N82	135(5)
N11	C15	144(9)	N12	C13	136(8)
N21	C25	135(10)	N22	C23	137(8)
N31	C35	144(7)	N32	C33	139(8)
N41	C45	132(8)	N42	C43	144(9)
N51	C55	133(8)	N52	C53	148(9)
N61	C65	138(9)	N62	C63	135(11)
N71	C75	148(8)	N72	C73	147(9)
N81	C85	134(7)	N82	C83	147(8)
C13	C14	141(9)	C14	C15	142(9)
C23	C24	137(10)	C24	C25	133(9)
C33	C34	134(7)	C34	C35	136(9)
C43	C44	134(8)	C44	C45	138(9)
C53	C54	136(9)	C54	C55	143(9)
C63	C64	144(10)	C64	C65	135(10)
C73	C74	129(9)	C74	C75	133(11)
C83	C84	134(8)	C84	C85	141(8)

Tabelle 20b : Wichtige Winkel im $(Me_2Aupyz)_2$ in Grad . Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten aus Tabelle 19a zugrunde. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel
N11	Au1	N21	85(2)	N11	Au1	C101	97(2)
N11	Au1	C102	178(3)	N21	Au1	C101	177(2)
N21	Au1	C102	97(3)	C101	Au1	C102	81(3)
N12	Au2	N22	89(2)	N12	Au2	C201	179(2)
N12	Au2	C202	95(2)	N22	Au2	C201	90(2)
N22	Au2	C202	176(2)	C201	Au2	C202	86(3)
N31	Au3	N41	88(2)	N31	Au3	C301	91(2)
N31	Au3	C302	177(2)	N41	Au3	C301	179(2)
N41	Au3	C302	94(2)	C301	Au3	C302	87(3)
N32	Au4	N42	85(2)	N32	Au4	C401	95(2)
N32	Au4	C402	177(2)	N42	Au4	C401	179(3)
N42	Au4	C402	97(2)	C401	Au4	C402	82(3)
N51	Au5	N61	90(2)	N51	Au5	C501	92(2)
N51	Au5	C502	179(2)	N61	Au5	C501	177(2)
N61	Au5	C502	90(3)	C501	Au5	C502	88(3)
N52	Au6	N62	85(2)	N52	Au6	C601	96(2)
N52	Au6	C601	96(2)	N52	Au6	C602	174(3)
N62	Au6	C601	177(2)	N62	Au6	C602	100(3)
C601	Au6	C602	79(3)	N71	Au7	N81	88(2)
N71	Au7	C701	92(2)	N71	Au7	C702	178(2)
N81	Au7	C701	178(2)	N81	Au7	C702	94(2)
C701	Au7	C702	86(3)	N72	Au8	N82	87(2)

Tabelle 20b : Fortsetzung 1

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel
N72	Au8	C801	100(2)	N72	Au8	C802	177(3)
N82	Au8	C801	173(2)	N82	Au8	C802	96(3)
C801	Au8	C802	77(3)	Au1	N11	N12	140(4)
Au2	N12	N11	110(3)	Au1	N21	N22	121(4)
Au2	N22	N21	126(4)	Au3	N31	N32	124(4)
Au4	N32	N31	124(4)	Au3	N41	N42	116(2)
Au4	N42	N41	134(4)	Au5	N51	N52	115(3)
Au6	N52	N51	135(4)	Au5	N61	N62	121(4)
Au6	N62	N61	127(4)	Au7	N71	N72	125(4)
Au8	N72	N71	123(4)	Au7	N81	N82	118(3)
Au8	N82	N81	133(4)	N12	N11	C15	88(4)
N11	N12	C13	131(5)	N22	N21	C25	110(5)
N21	N22	C23	109(5)	N32	N31	C35	110(5)
N31	N32	C33	106(4)	N42	N41	C45	118(5)
N41	N42	C43	97(4)	N52	N51	C55	120(5)
N51	N52	C53	99(4)	N62	N61	C65	112(6)
N61	N62	C63	109(5)	N72	N71	C75	107(5)
N71	N72	C73	103(4)	N82	N81	C85	116(4)
N81	N82	C83	99(4)	N12	C13	C14	98(5)
C13	C14	C15	103(6)	N11	C15	C14	120(5)
N22	C23	C24	104(5)	C23	C24	C25	110(5)
C23	C24	C25	110(7)	N21	C25	C24	106(6)
N32	C33	C34	110(5)	C33	C34	C35	108(6)
N31	C35	C34	105(4)	N42	C43	C44	115(5)

Tabelle 20b : Fortsetzung 2

Atom1	Atom2	Atom3	Winkel	Atom1	Atom2	Atom3	Winkel
C43	C44	C45	102(6)	N41	C45	C44	108(5)
N52	C53	C54	111(5)	C53	C54	C55	107(6)
N51	C55	C54	103(5)	N62	C63	C64	107(7)
C63	C64	C65	106(7)	N61	C65	C64	106(5)
N72	C73	C74	112(6)	C73	C74	C75	110(8)
N71	C75	C74	108(5)	N82	C83	C84	112(5)
C83	C84	C85	106(6)	N81	C85	C84	105(4)

Tabelle 21 : Ausgewählte beste Ebenen sowie Interplanar - winkel im $(Me_2Aupyz)_2$.

Ebene	Atome	Abstand von der Ebene pm	Ebene	Atome	Abstand von der Ebene pm
A	N11	- 4.7	B	N31	2.3
	N12	4.2		N32	- 2.5
	N21	4.8		N41	- 2.3
	N22	- 4.2		N42	2.5

Tabelle 21 : Fortsetzung

Ebene	Atome	Abstand von der Ebene pm	Ebene	Atome	Abstand von der Ebene pm
C	N51	- 3.3	D	N71	- 2.8
	N52	3.7		N72	2.9
	N61	3.5		N81	2.8
	N62	- 3.8		N82	- 3.0

Interplanarwinkel in Grad .

	B	C	D
A	6.0	90.3	90.2
B		88.2	88.1
C			0.1

5.1 Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit arylsubstituierten Alkalimetallamiden

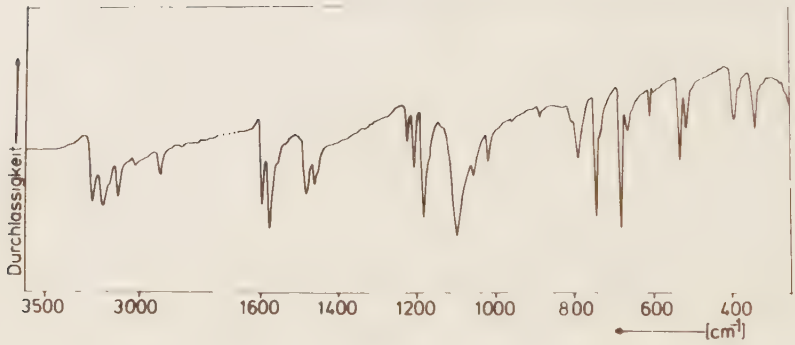
Da die Ringgröße der bei der Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit Alkalimetallamiden gebildeten Heterocyclen unter anderem auch von sterischen Faktoren abhängt, wurden probeweise Umsetzungen mit den, im Vergleich zu den methylsubstituierten Amiden sperrigeren arylsubstituierten Amiden durchgeführt. Hierzu wurde zu je ca. 1g $(Me_2AuI)_2$ in 25 ml Et_2O unter Kühlung die doppelt molare Menge des jeweiligen Amids in 35 ml Et_2O/n-Hexan zugetropft und über Nacht gerührt. Nach dem Abfiltrieren konnte im Falle der Umsetzung mit LiNHPh aus dem eingeengten Filtrat im Kühlschrank eine rötlich - braune Kristallmasse gewonnen werden.
Die Umsetzung mit $LiNPh_2$ führte lediglich zu teerartigen, schwarzen, nicht eindeutig charakterisierbaren Produkten.

5.1.1 Diskussion der Reaktionsprodukte

Bei den teerartigen Reaktionsprodukten aus der Umsetzung mit $LiNPh_2$ handelt es sich möglicherweise um komplizierter gebaute Oxydationsprodukte des Diphenylamins.
Das ^{1}H-NMR - Spektrum zeigt im Bereich aromatischer Protonen ein kompliziertes Multiplett, darüber hinaus tritt auch noch ein breites Signal von N-H - Protonen auf. Signale für Au-CH_3 - Gruppen treten praktisch nicht auf.

Das IR-Spektrum des Produktes aus der Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit LiNHPh ist in Abbildung 21 aufgezeigt.
Oberhalb von 3000 cm^{-1} finden sich vier Absorptionen die N-H -

Abbildung 21 : IR - Spektrum des Produktes aus der Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit LINHPh. KBr - Pressling.



Schwingungen zugeordnet werden müssen. Die charakteristischen Schwingungen der Au-CH_3 - Gruppe werden alle beobachtet, darüberhinaus treten zwischen 1600 cm^{-1} und 600 cm^{-1} eine Reihe von Schwingungen des Phenylringes auf.
Im Gold - Ligand - Valenzschwingungsbereich erscheinen bei 518 cm^{-1} und 535 cm^{-1} zwei scharfe Banden die sowohl Au-C - als auch Au-N - Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Ein von der Verbindung angefertigtes FD - Massenspektrum zeigt bei m/e 935 ein Fragmention. Auf Grund des hohen m/e - Wertes ist das Vorliegen einer tetrameren oder noch höherkondensierten Einheit anzunehmen. Das FD-Massenspektrum läßt sich wie Tabelle 22 zeigt auf der Basis des Tetrameren vollständig zuordnen.

Tabelle 22 : FD-Massenspektrum von $(Me_2AuNHPh)_4$

Fragment	m/e	Intensität
$(Me_2AuNHPh)_4^+$	1276	- - -
↓ - 3 Ph-H		
↓ - Ph-$NHCH_3$		
$(Me_7Au_4N_3)^+$	935	3.3
↓ - Me_2Au		
$(Me_5Au_3N_3)^+$	708	100.0
↓ - 4 CH_3		
$(MeAu_3N_3)^+$	648	7.6
$(Me_2Au)^+$	227	3.2
$(Ph-NH_2)^+$	93	56.3

C) EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines zur Durchführung der Experimente

Die Reaktionen mit den luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Alkaliamiden wurden in standardisierten SCHLENK-Gefäßen durchgeführt. Diese wurden jeweils zuvor evakuiert und mit Stickstoff gespült, der über SICAPENT (P_2O_5 auf Kieselgel, MERCK) und BTS - Katalysator (BASF) gereinigt war.
Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter einer Stickstoffatomosphäre über geeigneten Trocknungsmitteln destilliert und in speziellen Lösungsmittelkolben aufbewahrt.
Zur Aufbewahrung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Ausgangssubstanzen dienten SCHLENK - Gefäße, die Lagerung der Dimethylgold-Verbindungen erfolgte in SCHLENK - Gefäßen im Tiefkühlschrank.

2. Ausgangsverbindungen

2.1 Aufarbeitung von Goldrückständen

Die gesammelten goldhaltigen wässrigen Lösungen werden durch eindampfen konzentriert und eventuell noch vorhandene Salpetersäure mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Nach Aufnehmen mit Wasser wird die Lösung filtriert und der Filterrückstand zusammen mit weiteren angefallenen Au-haltigen Filterrückständen zur Beseitigung organischer Liganden pyrolysiert. Anschließend behandelt man mit Königswasser. Die Lösung wird nach erneutem Abrauchen filtriert und der Filterrückstand verworfen. Aus den vereinigten Filtraten kann dann durch Einleiten von SO_2 das Gold ausgefällt werden.
Das so gewonnene Gold ist von brauner Farbe und noch durch Mitfällungen verunreinigt. Es wird deshalb abermals in

Königswasser aufgelöst, die Lösung filtriert und aus dem auf ca. 80° C erhitzten Filtrat durch Einleiten von SO_2 das Gold ausgefällt. Das so gewonnene Gold ist ein sehr feinkristallines, goldfarbenes Pulver. Man filtriert ab, wäscht mit heißem Wasser und trocknet bei 120° C.

2.2 $HAuCl_4$ (Tetrachlorogoldsäure)

Goldpulver wird in wenig Königswasser gelöst und überschüssige HNO_3 durch Abrauchen mit konz. HCl entfernt. Durch langsames Einengen auf den Wasserbad erhält man eine Schmelze von $HAuCl_4 \times H_2O$, die beim Abkühlen erstarrt.

2.3 $AuCl_3 \cdot py$

Eine Lösung von $HAuCl_4$ in wenig Wasser wird mit einer äquimolaren Menge an NaCl versetzt, die Lösung wird auf dem Wasserbad vorsichtig bis fast zur Trockene eingedampft, anschließend wird wieder mit wenig Wasser aufgenommen und der ganze Vorgang so oft wiederholt, bis kein HCl mehr entweicht. Man erhält orange-gelbe Kristalle von $NaAuCl_4 \cdot 2\,H_2O$ {43}. Zu einer wässrigen Lösung von $NaAuCl_4$ gibt man unter Rühren tropfenweise Pyridin, bis die Lösung nahezu entfärbt ist. $AuCl_3 \cdot py$ fällt als voluminöser gelber Niederschlag an. Es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 120° C im Trockenschrank getrocknet {44}.

2.4 $(Me_2AuI)_2$ {45}

14 g $AuCl_3 \cdot py$ ≙ 36.6 mMol werden in 140 ml heißem, absoluten Pyridin gelöst und anschließend in einer Eis/Kochsalz - Mischung rasch abgekühlt. Zu der so erhaltenen Suspension von $AuCl_3 \cdot py$ in Pyridin wird bei -15° C unter starkem Rühren langsam eine aus 2.8g Mg ≙ 115.6 mMol und 9 ml MeI ≙ 140 mMol in 80 ml Diethylether frisch dargestellte Lösung von MeMgI zugetropft. Die Suspension rührt man noch 15 Minuten und gießt anschließend 150 ml Petrolether zu. Nun wird die

Suspension mit Eis gekühlt und durch langsame Zugabe von 100 ml Eiswasser hydrolysiert, sowie bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt. Nach Filtration trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase 15 Mal mit je 50 ml Petrolether 60/90 und zweimal mit einem Petrolether/Diethylether - Gemisch. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Ethylendiamin versetzt. Der voluminöse weiße Niederschlag von $[Me_2Au(CH_2NH_2)_2]^+ I^-$ mit Wasser extrahiert und filtriert. Durch Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure fällt man das $(Me_2AuI)_2$ wieder aus, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator über P_2O_5. Umkristallisieren in Petrolether 60/90 ergibt ein weißes, kristallines Produkt, das sich bei Raumtemperatur unter I_2 - Abgabe langsam zersetzt.

Ausbeute : 3.6 g ≙ 27% d. Th.

2.5 KNH_2

Das zur Umsetzung verwendete Kaliumamid wurde jeweils frisch aus K und NH_3 dargestellt. Das Ammoniakgas aus der Druckflasche wird durch Überleiten über einen KOH - Trockenturm vorgetrocknet und anschließend mit Hilfe eine Kühlmischung aus Methanol und flüssigem Stickstoff auf metallisches Na kondensiert. Das so getrocknete NH_3 kann nun auf die berechnete Menge Kalium umkondensiert werden. Durch Zugabe eines Pt - Blechs oder besser durch Fe_2O_3 wird die Amidbildung beschleunigt.

2.6 Kpyz

Pyrazol wird in Toluol mit einem Überschuß an Kalium umgesetzt. Überschüssiges Kalium wird entfernt, das gebildete Kpyz abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bewahrt man es im Schlenkrohr auf.

2.7 LiNHMe {46}

Gasförmiges $MeNH_2$ wird durch Zutropfen einer konzentrierten Lösung von $CH_3NH_3^+ Cl^-$ auf KOH - Pastillen freigesetzt, durch einen KOH - Trockenturm geleitet und auf Na kondensiert. Für die Reaktion von Li mit CH_3NH_2 werden Glasampullen (Länge 20 cm, $Ø_i$ 20 mm) durch wiederholtes Evakuieren und Spülen mit Argon gereinigt und anschließend mit jeweils ca. 100 mg Li - Schnitzeln beschickt. Auf diese Li - Schnitzel kondensiert man 5 - 6 ml Methylamin und friert mit flüssigem Stickstoff ein. Die evakuierte Glasampulle wird abgeschmolzen und mehrere Stunden in eine Kältemischung gestellt, das Lithium löst sich unter wiederholtem Schütteln allmählich vollständig im Methylamin.
Nach 10 bis 15 stündigem Erhitzen auf 40° C hat sich die anfänglich blaue Lösung entfärbt und weißes, kristalines LiNHMe gebildet. Die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Ampulle wird an der Spitze mit dem Gebläsebrenner aufgeschmolzen um den Überdruck abzublasen. Nun kann die Ampulle unter N_2 geöffnet und das $MeNH_2$ im Vakuum abgezogen werden. Das gebildete LiNHMe wird in ein Schlenkrohr überführt und unter N_2 aufbewahrt.

2.8 $LiNPh_2$

2.72 g $HNPh_2$ werden unter leichtem Erwärmen in 50 ml n - Hexan gelöst und anschließend unter Rühren bei RT langsam mit einem leichten Überschuß einer Lösung von n-BuLi in n - Hexan vereinigt. Hierbei fällt sofort ein weißer Niederschlag von $LiNPh_2$ aus. Nach Beendigen des Zutropfens erwärmt man noch eine halbe Stunde auf 40 - 50° C und filtriert durch eine G 3 - Fritte. Das so erhaltene Produkt wird im Vakuum getrocknet.
$LiNPh_2$ ist ein extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver. Die Aufbewahrung erfolgt in Schlenkgefäßen unter N_2 .

2.9 LiNHPh

Zu 35 ml einer 1.6 molaren Lösung von n-BuLi in n - Hexan wird bei -10° C langsam eine Lösung von 5 ml (54 mMol) Anilin in n-Hexan zugetropft. Es bildet sich ein blassgelber Niederschlag. Man rührt noch 1h und filtriert das Produkt dann ab. Die leicht gelblich gefärbte Substanz färbt sich bei Luftzutritt augenblicklich schwarz. Die Aufbewahrung erfolgt im Schlenkrohr unter Inertgasatmosphäre.

3. Analysenmethoden

3.1 Goldanalysen

Die Analyse des Goldgehaltes erfolgte gravimetrisch nach thermischer Zersetzung der Proben.

3.2 Kohlenstoff-, Wasserstoff-, und Stickstoffanalysen

Die Bestimmung von C,H und N erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO - ERBA Modell 1104 .

4. Darstellungsmethoden

4.1 Darstellung von $(Me_2AuNMe_2)_2$

Zu einer Lösung von 0.85 g (1.2 mMol) $(Me_2AuI)_2$ in 30 ml absolutem Diethylether werden unter starkem Rühren und Kühlung mit einer Eis/Kochsalz - Mischung 7 ml Lithiumdimethylamid Suspension (Merck), verdünnt mit 7 ml Et_2O langsam zugetropft. Anschließend wird noch 10 min. bei Raumtemperatur gerührt und 15 min. am Rückfluß gekocht. Nun zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt wieder in Petrolether auf und filtriert vom Rückstand. Das Produkt wird aus dem Filtrat nach Entfernung des Petrolethers gewonnen und durch Sublimation bei 35° C im Vakuum nochmals gereinigt. Durch Umkristallisieren in CCl_4 können große, klare Kristalle von $(Me_2AuNMe_2)_2$ erhalten werden.

$Au_2N_2C_8H_{24}$ (542.22)

Ber. :	N	5.51	C	17.64	H	4.41	Au 72.45
Gef. :	N	5.0	C	17.5	H	4.9	Au 69.3

4.2 Darstellung von $(Me_2AuNHMe)_2$

1 g $(Me_2AuI)_2$ (1.4 mMol) wird in 25 ml Et_2O gelöst. Zu der auf -15° C abgekühlten Lösung tropft man unter Rühren eine Suspension von 140 mg LiNHMe (3.8 mMol) in 25 ml Et_2O . Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach 10 Minuten auf 40° C erwärmt. Nach dem Abkühlen dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ein. Der Rückstand besteht aus einem von LiI und überschüssigem LiNHMe durchsetzten gelblichen Öl. Es wird in CCl_4 aufgenommen und filtriert, der Filterrückstand wird verworfen. Durch starkes Einengen des Lösungsmittels und Abkühlen auf

- 30° erhält man in geringen Ausbeuten $(Me_2AuNHMe)_2$ als wachsartige weiße Substanz.

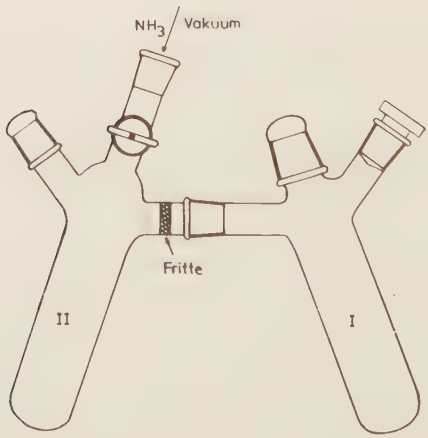
$Au_2N_2C_6H_{20}$ (514)

Ber. :	N	5.45	C	14.01	H	3.92
Gef. :	N	5.42	C	12.62	H	3.79

4.3 Darstellung von $(Me_2AuNH_2)_3$

Die Darstellung des $(Me_2AuNH_2)_3$ erfolgte in der in Abb. 22 skizzierten Apparatur.

Abbildung 22 : Reaktionsgefäß für die Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak.



Das Reaktionsgefäß wird mehrfach evakuiert und mit Stickstoff belüftet. In das Reaktionsgefäß II wird unter Petrolether abgewogenes, blankes Kalium, sowie wenig schwarzes Pt gegeben. Das Reaktionsgefäß I wird mit $(Me_2AuI)_2$ beschickt, das Gefäß wieder verschlossen, evakuiert und mit trockenem Ammoniakgas gefüllt. Durch Kühlen des Gefäßes II mit einer aus Methanol und flüssigem Stickstoff bereiteten Kältemischung werden ca. 50 ml trockenes Ammoniak auf das Kalium kondensiert, hierbei bildet sich die bekannte tiefblaue Lösung. Durch Kühlen des Gefäßes I wird nun das restliche vorgetrocknete Ammoniak auf das $(Me_2AuI)_2$ kondensiert. Nach ca. 30 - 40 Minuten hat sich die blaue Lösung unter Ausbildung von KNH_2 zersetzt.
Die KNH_2 - Lösung wird nun über die Fritte auf das $(Me_2AuI)_2$ gegeben, hierbei entsteht kurzzeitig ein weißer Niederschlag, der sich bei weiterer KNH_2 - Zugabe allerdings wieder auflöst. Nach dem Abdampfen des NH_3 und Trocknen im Vakuum wird der leicht violette Rückstand in n-Hexan/Et_2O aufgenommen und filtriert. Durch Einengen des Filtrats läßt sich $(Me_2AuNH_2)_3$ in Form einer weißen, mikrokristallinen Substanz erhalten.

Ansatz : 1.2 g (1.69 mMol) $(Me_2AuI)_2$, 200 mg K (5.12 mMol)

Ausbeute : 520 mg (0.71 mMol) $(Me_2AuNH_2)_3$

$Au_3N_3C_6H_{18}$ (729)

Ber. :	N	5.76	C	9.87	H	2.47	Au	81.1
Gef. :	N	5.42	C	12.62	H	3.79	Au	78.8

4.4 Darstellung von $(Me_2Aupyz)_2$

Zu einer Lösung von 1 g (1.41 mMol) $(Me_2AuI)_2$ in 25 ml n - Hexan wird bei -5° C eine Suspension von 250 mg (2.35 mMol) Kpyz in 35 ml Et_2O gegeben. Die so erhaltene weiße Suspension

rührt man zunächst zwei Stunden bei Raumtemperatur und anschließend noch zwei Stunden bei 40° C . Nach dem Abkühlen wird filtriert, der rein weiße Filterrückstand enthält kein Au, das Filtrat ist klar. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man $(Me_2Aupyz)_2$ als rein weißes, pulverförmiges Präparat. Umkristallisation in CCl_4 ergibt klare Kristalle.

$Au_2N_4C_{10}H_{18}$ (588)

Ber. :	N	9.52	C	20.41	H	3.06
Gef. :	N	9.82	C	21.01	H	3.48

4.5 Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit LiNHPh

450 mg LiNHPh (4.5 mMol) werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und 10 ml Et_2O zugegeben. Hierbei tritt bereits eine Verfärbung des extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen LiNHPh auf. Die Lösung wird auf - 50° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise 1.3 g $(Me_2AuI)_2$ (1.84 mMol) in 20 ml Et_2O/n-Heptan vereinigt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, wobei langsame Erwärmung auf Raumtemperatur zugelassen wird. Filtration ergibt einen violetten Filterrückstand und ein leicht gelblich-braun gefärbtes Filtrat. Aus dem eingeengten Filtrat scheiden sich im Kühlschrak rötlich braune Kristalle ab.

5. Physikalisch-Chemische Untersuchungen

5.1 IR- FIR- und Raman-Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren im Bereich zwischen 4000 - 200 cm^{-1} diente ein Gitterspektralphotometer der Firma PERKIN-ELMER Modell 597 .
Die FIR-Spektren im Bereich von 680 - 50 cm^{-1} wurden mit einem Fourier-Transform-Spektrometer IFS 144 c der Firma Bruker aufgenommen. Die Substanzbereitung erfolgte in Form von Polyethylen-Presslingen.
Die Registrierung der Raman-Spektren erfolgte mit einer Anlage der Firma NICOLETT Modell 1280 , unter Verwendung eines Krypton-Lasers der Firma JOBIN-YVON Typ CR-3000K .

5.2 Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER bestimmt.

5.3 Massenspektren

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Massenspektrometer MS 9 von AEI Manchester.

5.4 ^1H-Kernresonanzspektren

Die ^1H - Kernresonanzspektren wurden an dem NMR - Spektrometer WH 90 der Firma BRUKER gemessen.

5.5 Röntgenographische Untersuchungen

Die Aufnahme der Pulverdiagramme erfolgte mit einer Guinier-Kamera Modell FR 552, der Firma ENRAF-NONIUS ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung, Quarzmonochromator).
Zur Anfertigung der Einkristallaufnahmen diente der RECIPROCAL LATTICE EXPLORER der Firma STOE.
Zur Vermessung der Einkristallreflexintensitäten diente ein automatisches Einkristall-Vierkreisdiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS.

6. F_o - F_c - Tabellen

In den Tabellen 23 bis 26 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o der untersuchten Verbindungen

$(Me_2AuNMe_2)_2$	(Tab. 23)
$(Me_2AuNHMe)_2$	(Tab. 24)
$(Me_2AuNH_2)_3$	(Tab. 25)
$(Me_2Aupyz)_2$	(Tab. 26)

den berechneten Werten F_c gegenübergestellt. Den einzelnen Berechnungen liegen die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN {47} zugrunde.

Die Tabellen wurden gesondert abgeheftet und können bei

Prof. Dr. Joachim Strähle, Institut für anorganische Chemie I der Universität Tübingen in 7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

eingesehen werden.

7. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet :

GUINIER — Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, K. Krogmann, Karlsruhe 1967 .

GIVER — Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten.

SDP — "structure determination package", Fortran - Programme zur Strukturanalyse, Firma ENRAF-NONIUS .

ORTEP — Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line-Magnetband - Zeichengerätes, C.K. JOHNSON, Oak Ridge Laboratory Tennesee 1965, bearbeitet von E. ELBRACHTER, P. C. HAEGELE, H. KREIBOHM und N. KRIER, Ulm - Wiblingen 1973 .

Mit dem Programmpaket SDP zur Strukturbestimmung wurde auf einer PDP 11/60 gerechnet. Das Programm ORTEP wurde sowohl auf der PDP 11/60 , als auch auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen gerechnet. Alle übrigen Programme wurden ausschließlich auf der TR 440 benützt.

D) Zusammenfassung

Bei der Reaktion von $(Me_2AuI)_2$ mit Alkaliamiden bilden sich in Abhängigkeit vom eingesetzten Amid dimere oder oligomere Au-N - Heterocyclen.
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese, charakterisierung und Kristallstrukturanalyse einiger neuer cyclischer Amido-dimethylgold - Verbindungen.

Das Bis- [μ- Dimethylamido-dimethylgold] wurde durch Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit $LiNMe_2$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten : a = 719.6 pm, b = 1153.7 pm, c = 817.3 pm und β = 108.55° . Die Elementarzelle enthält zwei dimere Moleküle $(Me_2AuNMe_2)_2$. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die bereits aus Modellüberlegungen und spektroskopischen Untersuchungen abgeleitete dimere Struktur. Die Verbindung liegt in Form eines ebenen zentrosymmetrischen Vierrings vor, dem nahezu die Symmetrie D_{2h} zukommt. Die Au-Atome sind über symmetrische Amidbrücken verknüpft. Der Au-N - Abstand beträgt 214 pm, der Au-C - Abstand 205 pm.

Für das Monomethylamido-dimethylgold lassen Molekülmodelle neben einer dimeren Struktur auch höherkondensierte Aggregate zu. In der Tat gibt das Massenspektrum Hinweise auf das Vorliegen höherkerniger Spezies.
Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden von der dimeren Verbindung erhalten.
$(Me_2AuNHMe)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten : a = 1751.7 pm, b = 398.3 pm, c = 1868.8 pm und β = 124.6° . Die Elementarzelle enthält vier dimere Komplexe. Im Unterschied zu der Dimethylamido - Verbindung ist im $(Me_2AuNHMe)_2$ der Au_2N_2 - Heterocyclus nicht mehr eben, vielmehr schließen die beiden AuN_2 - Ebenen einen Winkel von 133° ein. Der Au-Au - Abstand verkürzt sich dadurch von 323 pm im $(Me_2AuNMe_2)_2$ auf 308 pm. Der Heterocy-

clus weist die Kristallsymmetrie C_2 auf, die Au - Atome sind durch unsymmetrische Amidbrücken verknüpft, die Au-N - Abstände betragen 208 pm und 217 pm, die Au-C -Abstände 196 und 209 pm.

Bei der Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak wurde neben dem bereits beschriebenen tetrameren Amidodimethylgold nun auch das Trimere erhalten. Die Umwandlung des Tetrameren in das Trimer ließ sich IR - spektroskopisch verfolgen. Vom stabileren trimeren $(Me_2AuNH_2)_3$ konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.
$(Me_2AuNH_2)_3$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Ama2 mit den Gitterdaten : a = 1653.8 pm, b = 1844.5 pm, c = 448.1 pm und vier trimeren Einheiten pro Elementarzelle.
Die Au-N - Abstände betragen 214 und 216 pm, die Bindungsabstände Au-C wurden zu 199pm und 205 pm ermittelt.
Der Sechsringheterocyclus nimmt die Sesselkonformation des Cyclohexans ein. Seine Kristallsymmetrie ist C_s ; jedoch wird auch die höhere Symmetrie C_{3v} nahezu erfüllt. Die Au - Atome sind annähernd ideal quadratisch planar, die N - Atome leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert.
Bei der Umsetzung von $(Me_2AuNH_2)_3$ mit HCl erhält man Bis - [μ-Chloro-dimethylgold], mit KCN und KOH fand unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion statt. Mit konzentrierter Methylaminlösung erfolgt die Bildung eines neuen, eventuell polymeren Goldamids, dessen genaue Struktur und Zusammensetzung noch nicht ermittelt wurde.

$(Me_2AuI)_2$ reagiert mit Kpyz unter Bildung des dimeren Pyrazolato-dimethylgold. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterdaten : a = 1375.4 pm, b = 1488.4 pm, c = 1548.4 pm, $\alpha = 90.0°$, $\beta = 93.8°$, $\gamma = 114.8°$ und acht dimeren Molekülen pro Elementarzelle.
Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die auf Grund von Molekülmodellen bereits vermutete Struktur des Au_2N_4 - Heterocyclus in der Wannenkonformation des Cyclohexans. Der Interplanarwinkel zwischen den Pyrazolringen beträgt im Mittel

64.5°. Der mittlere Au-N - Abstand wurde zu 206 pm, der mittlere Au-C - Abstand zu 204 pm ermittelt.

Während die Umsetzung von $(Me_2AuI)_2$ mit $LiNPh_2$ nur zu teerartigen schwarzbraunen Produkten führt, erhält man bei der Reaktion mit LiNHPh eine rötlich braune, kristalline Verbindung. Das FD-Massenspektrum läßt sich unter der Annahme eines tetrameren $(Me_2AuNHPh)_4$ interpretieren.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

{1} S. SCHWAERTZER, Manuskripta von der wahrhafften Bereitung des philosophischen Steins, Hamburg 1718; l.c. Gmelins Handbuch der anaorganischen Chemie, Bd. 62.

{2} J. DUMAS, Ann. chim. phys. 44, 167 (1840).

{3} F. RASCHIG, Lieb. Ann. 235, 341 (1886).

{4} E. WEITZ, Lieb. Ann. 410, 177 (1915).

{5} H.-N. ADAMS, Dissertation Tübingen (1980).

{6} G.E. GLASS, J.H. KONNERT, M.G. MILES, D. BRITTON und R.S. TOBIAS, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1131 (1968).

{7} GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, Organo-Gold-Compounds (1980).

{8} O.T. BEACHLEY, G.E. COATES, J. Chem. Soc. 1965, 3241.

{9} A. STORR u. A.D. PENLAND, J. Chem. Soc. (A), 1971, 1237.

{10} H. HESS, A. HINDERER u. S. STEINHAUSER, Z. anorg. allg. Chem., 377, 1 (1970).

{11} A. STORR, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2605.

{12} O.T. BEACHLEY, G.E. COATES u. G. KOHNSTAN, J. Chem. Soc., 1965, 3248.

{13} G.E. COATES u. R.A. WHITCOMBE, J. Chem. Soc., 1956, 3351.

{14} A. STORR u. R.S. THOMAS, J. Chem. Soc. (A), 1971, 3851.

{15} G.M. Mc LAUGHLIN, G.A.SIM u. J.D. SMITH, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 2197.

{16} R.J. GILLESPIE, J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).

{17} U. GRÄSSLE, Diplomarbeit, Tübingen (1982).

{18} A.C.T. NORTH, D.C. PHILLIPS u. F.S. MATHEWS, Acta Cryst. A24, 351 (1968).

{19} M. WEISHAUPT u. J. STRÄHLE, Z. Naturforsch., 31b, 554 (1976).

{20} J. STRÄHLE, J. GELINEK u. M. KÖLMEL, Z. anorg. allg. Chem., 456, 241 (1979).

{21} H.-N. ADAMS u. J. STRÄHLE, Z. anorg. allg. Chem., 485, 81 (1982).

{22} H.-N. ADAMS, W.HILLER`u. J. STRÄHLE, Z. anorg. allg. Chem. 485, 81 (1982).

{23} G. NARDIN, L. RANDACCHIO, G. ANNIBALE, G. NATILE und B.PITTERI, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, 220 .

{24} L. PAULING, "The Nature Of the Chemical Bond", 3rd ed, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1980.

{25} H. HAGNAUER, G.C. STOCCO u. R.S. TOBIAS, J. Organomet. Chem., 46, 179 (1972).

{26} H.D. BECKEY u. H.D. SCHULTEN, Angew. Chem. 87, 425 (1975).

{27} International Tables for X - Ray Crystallographie, Vol.1, The Kynoch Press, Birmingham, 1965 .

{28} P. MAIN, Multan 82, Department of Physics, University of York, York, England 1982.

{29} W.M. SCOVELL, G.C. STOCCO u. R.S. TOBIAS, Inorg. Chem. 9, 2682 (1970).

{30} M.F. LAPPERT, P.P. POWER, A.R. SANGER u. R.C. SRIVASTAVA, Metal and Metalloid Amides, John Wiley and Sons (1980).

{31} M.E. KENNEY u. A.W. LAUBENGAYER, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4839.

{32} G.S. SMITH u. J.L. HOARD, J.Amer. Chem. Soc., 59, 1241 (1981).

{33} G. BANDITELLI, A.L. BANDINI, G. MINGHETTI u. F. BONATI, Can. J. Chem. Soc., 59, 1241 (1981).

{34} N.F. BORKETT, M.I. BRUCE u. J.D. WALSH, Aust. J. Chem., 33, 949, (1980).

{35} M.G. MILES, G.E. GLASS u. R.S. TOBIAS, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5738 (1966).

{36} S. TROFIMENKO, Chem. Rev., 72, 497 (1972).

{37} J.G. VOS u. W.L. GROENEVELD, Inorg. Chim. Acta, 24, 123 (1977).

{38} W. BURGER, Dissertation, Tübingen 1984

{39} C.J.E. KEMPSTER u. H. LIPSON, Acta Cryst. B28, 3674 (1972).

{40} L. PAULING, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

41 J. BERTHOU, J. ELGUERO u. C. RERAT, Acta Cryst. B26, 1880 (1970).

42 W.C. DEESE, D.A. JOHNSON u. A.W. CORDES, Inorg. Chem. 20, 1519 (1981).

43 GMELIN, Handbuch der Anorg. Chemie, Bd. 62, S. 346 (1954).

44 C.S. GIBSON u. W.M. COLLES, J. Chem. Soc., 1931, 762 .

46 R. JUZA u. E. HILLENBRAND, Z. anorg. allg. Chem., 273, 20 (1953).

47 D.T. CROMER u. J.B. MANN, Acta Cryst. A24, 321 (1968).

Tabellarischer Lebenslauf

Ulrich Wilhelm Gräßle

26. 11. 1955	geboren in Tübingen
1962 - 1966	Grundschule in Ofterdingen/Kreis Tübingen
1966 - 1974	Kepler - Gymnasium in Tübingen
1974	Abitur
1974 - 1981	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls - Universität, Tübingen
15. 10. 1977	Vordiplom
Juli 1981	Mündliche Hauptdiplomprüfung
1. 10. 1981 bis 30. 4. 1982	Diplomarbeit bei Herrn Prof. J. Strähle "Synthese und Eigenschaften von Dimethyl - Golddimethylamid", einem neuen Gold Stickstoff-Vierring - Heterocyclus
30. 4. 1982	Diplom
seit Mai 1982	Anfertigung der vorliegenden Dissertation über "Synthese und Kristallstruktur von Gold-Stickstoff - Heterocyclen" unter Anleitung von Herrn Prof. J. Strähle
seit 1. 5. 1982	Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, M. Brendle, H. Eckstein, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, W. Hewers, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, H. Karfunkel, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Mauser, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, W. Prandl, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Straub, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil

Druck Köhler Tübingen